

549842

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/088783 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/24, 8/02, 8/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004595
- (22) 国際出願日: 2004 年3 月31 日 (31.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-094513 2003 年3 月31 日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京瓦斯株式会社 (TOKYO GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区 海岸一丁目5 番2 0号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎 良雄 (MAT-SUZAKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区 海岸

一丁目5 番2 0号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 顕二郎 (FUJITA, Kenjiro) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区 海岸一丁目5 番2 0号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 桜井 輝浩 (SAKURAI, Teruhiro) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区 海岸一丁目5 番2 0号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP). 小笠原 慶 (OGASAWARA, Kei) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都港区 海岸一丁目5 番2 0号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP).

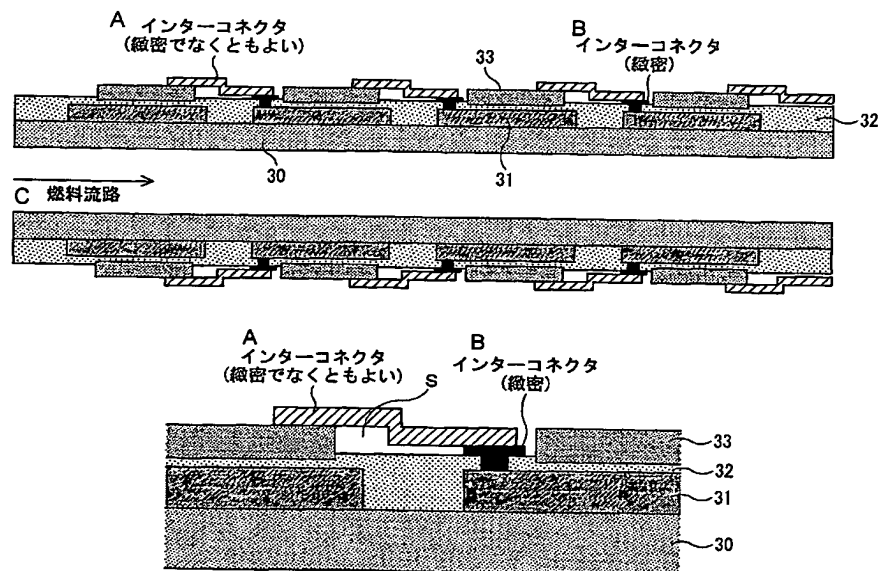
(74) 代理人: 加茂 裕邦 (KAMO, Hirokuni); 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸2-5-2 1 新井ビル3 階 加茂特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING SOLID OXIDE FUEL CELL MODULE

(54) 発明の名称: 固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法



A...INTERCONNECTOR (CAN BE NOT DENSE)
B...INTERCONNECTOR (DENSE)
C...FUEL PASSAGE

(57) Abstract: A method for fabricating a solid oxide fuel cell module that comprises cells each composed of a fuel electrode, an electrolyte, and an air electrode and electrically interconnected in series through interconnectors and a substrate on which the cells are arranged and which has a fuel passage therein and an insulating surface in contact with at least the cells and interconnectors. The method is characterized in that the substrate, fuel electrodes, and electrolyte are co-sintered, dense interconnectors made

[続葉有]

WO 2004/088783 A1



SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

of a dense interconnector material or a interconnector material made dense by sintering are formed on a part of the insulating surface of the substrate in contact with at least the fuel electrodes and electrolyte are fabricated, the air electrodes are formed on the electrolyte, and the fuel electrodes and the dense interconnectors are electrically interconnected. The invention has solved the problem of sintering caused during the process of fabricating a lateral stripe SOFC module, provides a high gas-sealing capability by means of dense interconnectors and an electrolyte, ensures electrical contact of the interconnectors with the fuel electrodes, and improves the productivity.

(57) 要約: 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、基板と燃料極と電解質を共焼結させた後に、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成し、次いで、電解質上に空気極を作製した後、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。本発明によれば、横縞方式のSOFCモジュールの作製過程で生起する焼結の問題を解決し、緻密なインターコネクタと電解質により高いガスシール性を得るとともに、インターコネクタが燃料極に接触する部分の電氣的接触を確保し、生産性を向上させることができる。

明細書

固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法

技術分野

本発明は、固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法に関し、より具体的には横縞方式の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法に関する。

背景技術

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell、以下、適宜SOFCと略称する) は、イオン導電性を有する固体電解質材料として酸化物が使用される燃料電池である。この燃料電池は、一般的には、作動温度が1000℃程度と高いが、最近では800℃程度以下、例えば750℃程度の作動温度のものも開発されつつある。SOFCは、電解質材料を挟んで燃料極と空気極が配置され、燃料極/電解質/空気極の3層ユニットで単電池が構成される。なお、空気極は、酸化剤として酸素が用いられる場合は酸素極であるが、本明細書では酸素極を含めて空気極と言う。

SOFCの運転時には、単電池 (本明細書中適宜セルとも言う) の燃料極側に燃料を通し、空気極側に酸化剤として空気、酸素富化空気または酸素を通して、両電極を外部負荷に接続することで電力が得られる。ところが、単電池一つでは高々0.7V程度の電圧しか得られないので、実用的な電力を得るためには複数の単電池を電氣的に直列に接続する必要がある。隣接する電池を電氣的に接続すると同時に燃料極と空気極のそれぞれに燃料と空気とを適正に分配し供給し排出する目的でセパレータ (=インターコネクタ) と単電池とが交互に積層される。

上記のようなSOFCは複数の単電池を積層するタイプであるが、これに代えて横縞方式とすることが考えられ、例えば、Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum(1-5 July, 2002) p.1075-には、その内容の詳細は必ずしも明瞭ではないが、その外観等が発表されている。その横縞方式としては、円筒タイプと中空扁平タイプの二方式が考えられる。

図1はそのうち中空扁平タイプの構成例を示した図で、図1(a)は斜視図、図1(b)は平面図、図1(c)は、図1(b)中A-A線断面図である。図1(a)～(c)のとおり、中空扁平状の絶縁体基板1の上に順次、燃料極3、電解質4及び空気極5からなるセル2を複数個形成し、隣接するセル間をインターコネクタ6を介して電氣的に直列に接続して構成される。燃料は、図1(a)及び図1(c)中矢印(→)で示すとおり、絶縁体基板1内の空間 (=中空域)、すなわち燃料の流通部7をセル2の配列と平行に流通させる。なお、図1(c)では、インターコネクタ16は空気極5の表面の一部を覆っているが、その全面を覆ってもよい。この点は、以下同様である。

中空扁平状の絶縁体基板の材料としては、多孔質でSOFCモジュールの作動温度

に耐え得る材料であればよいが、通常、セラミックスが用いられる。電解質としては、イオン導電性を有する固体電解質であればよく、例えばイットリア安定化ジルコニア（YSZ）等のシート状焼結体が用いられる。燃料極としては、例えばニッケルとイットリア安定化ジルコニア混合物（Ni/YSZサーメット）等の多孔質体が用いられる。空気極としては、例えばSrドーパLaMnO₃等の多孔質体が用いられる。

それら各セルの作製に際しては、通常、燃料極、電解質及び空気極をスクリーン印刷などの別工程で作製し、それらを中空扁平状の絶縁体基板の上に順次積層して焼結することでセルを形成する。そして、隣接するセル間のそれぞれをインターコネクタを介して電氣的に直列に接続して構成される。

発明の開示

しかし、横縞方式のSOFCモジュールすなわち各セルがそのように配列されたSOFCモジュールを作製するに際して、絶縁体基板と燃料極を接触させた状態で焼結すると、燃料極の材料として例えばNi/YSZサーメットを用いる場合、この材料は焼結の際に収縮する。一方、絶縁体基板は熱収縮しないため、燃料極が割れる。このためセルの作製、生産上歩留まりが悪く、生産性が低い。しかも、燃料極の機械的強度が非常に弱いという問題もあった。

また、横縞方式のSOFCモジュールでは、隣接するセル間の燃料極と空気極をインターコネクタにより電氣的に接続する必要がある。インターコネクタには、電気抵抗率が低く、また接触抵抗が抑えられ、且つ、燃料極と空気極の両方において高いガスシール性と耐熱性が要求される。加えて、酸化、還元の両方の雰囲気において化学的安定性が求められる。これらのことから、従来、インターコネクタ材料としては（La, Sr）CrO₃が用いられていた。

しかし、この材料（La, Sr）CrO₃は、酸化雰囲気あるいは還元雰囲気に対する化学的安定性は高いが、緻密な焼結体を得て高いガスシール性を得ることが非常に困難であった。すなわち、この材料は難焼結性であるため、この材料でインターコネクタを容易に形成することは困難であり、ガスシール性を確保することができない。さらには、当該材料はその電気抵抗率が高いことから、材料自体を薄くしたり、あるいは1000℃程度の高温で使用するといった制限もあった。

そこで、本発明においては、横縞方式のSOFCモジュールの作製過程において生じるそれらの諸問題を解決してなるSOFCモジュールの作製方法を提供することを目的とするものである。本発明は、特に、当該横縞方式のSOFCモジュールにおける、燃料極と電解質との間、燃料極と電解質とインターコネクタとの間、基板と燃料極と電解質との間、あるいは基板と燃料極と電解質とインターコネクタとの間、等における焼結性の問題を解決するとともに、高いガスシール性を達成し、併せて生産性の向上、低コスト化等をも可能にしてなるSOFCモジュールの作製方法を提供することを目的とするものである。

以下、本発明に係るSOFCモジュールの作製方法の構成について順次説明する。

本発明は、（１）内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極と電解質を共焼結させた後に、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成し、次いで、電解質上に空気極を作製した後、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

本発明は、（２）内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、基板と燃料極と電解質を共焼結させた後に、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成し、次いで、電解質上に空気極を作製した後、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

本発明は、（３）内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

本発明は、（４）内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、基板と燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

本発明は、（５）内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極

からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極の一部に緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

本発明は、(6) 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極の一部に緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、基板と燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、中空扁平タイプのS O F Cモジュールの構成例を示した図である。

図2～3は、本発明の「内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板」の構成例を示す図である。

図4は、本発明の「内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板」の構成例を示す図である。

図5は、本発明の「内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板」の構成例を示す図である。

図6は、他のS O F Cモジュールの構成例を示す図である。

図7は、各列に設けられたセルの面積を、各列毎に、燃料の流れ方向に異ならせて構成する態様の数例を示す図である。

図8～9、各S O F Cモジュール単位で各列に配置するセルの面積を、各列毎に、燃料の流れ方向に異ならせて構成態様例を示す図である。

図10は、本発明のインターコネクタの配置構造1を示す図である。

図11は、本発明のインターコネクタの配置構造2を示す図である。

図12は、本発明のインターコネクタの配置構造3を示す図である。

図13は、本発明のインターコネクタの配置構造4を示す図である。

図14は、本発明のインターコネクタの配置構造5を示す図である。

図15は、本発明のインターコネクタの配置構造6を示す図である。

図16は、本発明のインターコネクタの配置構造7を示す図である。

図17は、本発明のインターコネクタの配置構造8を示す図である。

- 図 1 8 は、本発明のインターコネクタの配置構造 9 を示す図である。
図 1 9 は、本発明のインターコネクタの配置構造 1 0 を示す図である。
図 2 0 は、本発明のインターコネクタの配置構造 1 1 を示す図である。
図 2 1 は、実施例 1 におけるモジュール作製工程の概略を示す図である。
図 2 2 は、実施例 1 で作製した S O F C モジュールの概略を示す図である。
図 2 3 は、実施例 2 におけるモジュール作製工程の概略を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなるセル（すなわち、基板の表面に順次、燃料極、電解質及び空気極を形成してなるセル）の複数個を形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続する固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法である。ここで、インターコネクタとは、隣接するセルのうち一方のセル、すなわち前のセルの燃料極と他方のセル、すなわちその直後のセルの空気極を電氣的に直列に接続する部材を意味する。

そして、本発明においては、電解質上に空気極を形成する前に、（a）燃料極と電解質を共焼結するか、（b）基板と燃料極と電解質を共焼結するか、（c）それらと少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分のインターコネクタ材料を共焼結することを基本的特徴とする。このうち、（c）の共焼結の場合には、燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接する部分のインターコネクタ材料を共焼結する場合と、基板と燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接する部分のインターコネクタ材料を共焼結する場合とがある。

すなわち、これら（a）～（c）の共焼結において、共焼結する部材の組み合わせで言えば、i）燃料極と電解質との間、ii）基板と燃料極と電解質との間、iii）燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接する部分のインターコネクタ材料との間、及び、iv）基板と燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接する部分のインターコネクタ材料との間となる。これら各部材間で共焼結体を形成する、その焼結温度は、800～1600℃の範囲、好ましくは1200～1500℃の範囲であり、それら各部材を構成する材料の種類やその組み合わせ等の如何により適宜選定して実施される。

〈本発明（1）～（6）の基本的特徴点〉

本発明（1）においては、電解質上に空気極を作製する前に、燃料極と電解質を共焼結させ、そして、少なくとも燃料極及び電解質の両者に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成することを特徴とする。ここで形成された当該緻密なインターコネクタは、未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての

構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。本発明（１）における燃料極と電解質の共焼結体は、基板に対しては、接合材等を介して別途接合される。

本発明（２）においては、電解質上に空気極を形成する前に、基板と燃料極と電解質を共焼結させ、そして、少なくとも燃料極及び電解質の両者に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成することを特徴とする。ここで形成された当該緻密なインターコネクタは、未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。

本発明（３）においては、電解質上に空気極を形成する前に、燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質の両者に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結することを特徴とする。ここで、緻密なインターコネクタ材料は共焼結により緻密なインターコネクタとなり、共焼結により緻密になるインターコネクタ材料は共焼結により緻密なインターコネクタとなるが、当該緻密なインターコネクタは、共焼結の段階では未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。本発明（３）における共焼結体は、基板に対しては、接合材等を介して別途接合される。

本発明（４）においては、電解質上に空気極を形成する前に、基板と燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結することを特徴とする。ここで、緻密なインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなり、共焼結により緻密になるインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなるが、当該緻密なインターコネクタは、共焼結の段階では未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。

本発明（５）においては、電解質上に空気極を形成する前に、燃料極の一部に緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結することを特徴とする。ここで、緻密なインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなり、共焼結により緻密になるインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなるが、当該緻密なインターコネクタは、共焼結の段階では未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。本発明（５）における共焼結体は、基板に対しては、接合材等を介して別途接合される。

本発明（６）においては、電解質上に空気極を形成する前に、燃料極の一部に緻密

なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、基板と燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結することを特徴とする。ここで、緻密なインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなり、共焼結により緻密になるインターコネクタ材料はその共焼結により緻密なインターコネクタとなるが、当該緻密なインターコネクタは、共焼結の段階では未だ空気極と電氣的に接続されていない状態であるから、セルとしての構成要素であるインターコネクタを構成する過程での前駆的部材に相当している。

本発明における「内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板」の構成材料としては、 MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物、ジルコニア系酸化物、ジルコニア系酸化物と MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物等を用いることができる。このうち、 MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物は、 MgO と $MgAl_2O_4$ の全量のうち MgO が20～70vol%含まれる混合物であるのが好ましい。また、ジルコニア系酸化物の例としては、イットリア安定化ジルコニア〔YSZ: $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.03\sim0.12$)〕などが挙げられる。

本発明における燃料極の構成材料としては、Niを主成分とする材料、金属を含むセラミック材料が用いられる。金属を含むセラミック材料のうち、セラミック材料としては、例えばイットリア安定化ジルコニア〔YSZ: $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.05\sim0.15$)〕が用いられ、金属としては、Ni、Cu、Fe、Ru及びPdから選ばれた少なくとも1種の金属、すなわちそれら金属のうち1種または2種以上の金属が用いられる。それら金属を含むセラミック材料のうち、Niを含むYSZ、すなわちNiと〔 $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.05\sim0.15$)〕との混合物は、本発明において好ましい燃料極材料であり、特に当該混合物中のNiを40vol%以上分散させたものであるのが好ましい。

本発明における電解質の構成材料としては、イオン導電性を有する固体電解質であればよく、その構成材料の例としては、下記(1)～(4)の材料が挙げられる。(1) イットリア安定化ジルコニア〔YSZ: $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.05\sim0.15$)〕。(2) スカンジア安定化ジルコニア〔 $(Sc_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.05\sim0.15$)〕。(3) イットリアドーパセリア〔 $(Y_2O_3)_x (CeO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.02\sim0.4$)〕。(4) ガドリアドーパセリア〔 $(Gd_2O_3)_x (CeO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.02\sim0.4$)〕。

発明の効果

本発明によれば、横縞方式のSOFCモジュールにおける燃料極と電解質との間、燃料極と電解質とインターコネクタとの間、基板と燃料極と電解質との間、あるいは基板と燃料極と電解質とインターコネクタとの間、等における焼結の問題を解決するとともに、緻密なインターコネクタと電解質により高いガスシール性を達成し、イン

ターコネクタが燃料極に接触する部分の電氣的接触を確保することができる。また、これにより横縞方式のSOFCモジュールの生産性を向上させ、コスト低減を可能とするなど各種有用な効果が得られる。

〈インターコネクタの構成材料〉

SOFCモジュールにおいて、隣接するセル間の燃料極と空気極を接続するインターコネクタは、燃料極及び空気極間を電氣的に接続し、電気抵抗が低く、且つ、燃料極と空気極の両方において高いガスシール性と耐熱性が必要である。本発明においては、インターコネクタの構成材料としてそれら要件を満たす材料を用いるが、その例としては下記(1)～(4)の材料が挙げられる。

(1) ガラスと電気伝導性材料との混合物。ガラスは、通常絶縁体であり、これに電流を流すためには、その表面にAg、Pt等の金属や In_2O_3 や SnO_2 等の膜を付与し、その電気伝導性が利用される。本発明においては、ガラスと電気伝導性材料との混合物、すなわちガラス中に電気伝導性材料を混入し、その混合物をインターコネクタの構成材料として使用する。ここで用いるガラスの種類については特に限定はなく、 SiO_2 、あるいはこれに加えて Al_2O_3 を含む網目状構造中に K_2O 、 ZnO 、 BaO 、 Na_2O 、 CaO 等を含むもので、例えばソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、石英ガラスその他適宜選択して用いることができる。その特性としては、熱膨張係数が $8.0 \sim 14.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の範囲であるガラスであること、また、軟化点が $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲のガラスであることが望ましい。

ガラスに混入する電気伝導性材料としては、金属または電気伝導性酸化物が用いられる。金属としては、Pt、Ag、Au、Ni、Co、W及びPdから選ばれた少なくとも1種の金属、すなわちそれら金属の1種または2種以上を含む金属が用いられる。2種以上の金属を含む場合の例としては、Agを含む合金、例えばAg-Pd系合金などが挙げられる。電気伝導性酸化物の例としては、(a) La、Cr、Y、Ce、Ca、Sr、Mg、Ba、Ni、Fe、Co、Mn、Ti、Nd、Pb、Bi及びCuのうちの2種以上からなるペロフスカイト型セラミックス、(b) 式： $(\text{Ln}, \text{M})\text{CrO}_3$ (式中、Lnはランタノイド、MはBa、Ca、MgまたはSrである) で示される酸化物、(c) 式： $\text{M}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ (式中、M=Ba、Ca、Li、Pb、Bi、Cu、Sr、La、Mg及びCeから選ばれた少なくとも1種の元素、 $x=0 \sim 0.4$) で示される酸化物などが挙げられる。

ガラスと電気伝導性材料の混合物における電気伝導性材料の量は、当該混合物中30wt%以上であることが望ましく、これによりインターコネクタとして良好な電気伝導性を保持することができる。また、ガラスと電気伝導性材料の混合物を隣接するセルの燃料極と空気極間に付与した後、電気伝導性材料の融点以下で熱処理することが望ましい。

(2) Tiを含む酸化物、例えば式： $\text{M}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ (式中、M=Ba、Ca、Li、Pb、Bi、Cu、Sr、La、Mg及びCeから選ばれた少なくとも1

種の元素、 $x = 0 \sim 0.4$)で示される酸化物。

(3) Agを主成分とする材料。この材料の場合には、この材料で作製されたインターコネクタをガラスで覆うことが望ましい。

(4) Ag、Agろう及びAgとガラスの混合物のうちのいずれか1種または2種以上からなる材料。

Agろうとしては、少なくともAgを含む金属ろう材が用いられる。その例としてはAg-Cu系合金(例えばAg=71.0~73.0%、残部=Cu:780~900℃)(%はwt%、温度℃はろう付け温度、以下同じ)、Ag-Cu-Zn系合金(例えばAg=44.0~46.0%、Cu=29.0~31.0%、Zn=23.0~27.0%:745~845℃)、Ag-Cu-Zn-Cd系合金(例えばAg=34.0~36.0%、Cu=25.0~27.0%、Zn=19.0~23.0%、Cd=17.0~19.0%:700~845℃)、Ag-Cu-Zn-Sn系合金(例えばAg=33.0~35.0%、Cu=35.0~37.0%、Zn=25.0~29.0%、Sn=2.5~3.5%:730~820℃)、Ag-Cu-Zn-Ni系合金(例えばAg=39.0~41.0%、Cu=29.0~31.0%、Zn=26.0~30.0%、Ni=1.5~2.5%:780~900℃)などが挙げられる。

Agろうの使用形態については、特に制限はなく、粉体、スラリー、ゾル、ペースト、シート、あるいはワイヤー等の形で使用することができる。スラリーやゾルやペーストは、例えばAgろうの粉をPVA等のバインダーとともに水や有機溶媒等の溶媒に分散させることで作製される。シートやワイヤーは、例えばAgろうの塊を圧延することなどで作製される。Agろうをスラリー、ゾルまたはペーストの形で使用すればその作業上も有利である。

以上のインターコネクタ材料を用いて、隣接するセルの燃料極と空気極を接続するインターコネクタを構成するに際して、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分(すなわち、インターコネクタが燃料極と電解質に接触する部分)、あるいはその部分のみを上記例示した、i) Ag、ii) Agを主成分とする材料、iii) Agろう、iv) Agとガラスの混合物、及び、v) 電気伝導性酸化物のうちの、いずれか1種または2種以上からなる材料により形成することにより、インターコネクタが燃料極及び電解質に接触する部分での機械的且つ電氣的接合をより良好に行うことができる。

以下、本発明に係るSOFCモジュールの作製方法の対象となるSOFCモジュールを構成する基板、セル、インターコネクタ等の各部材の構造、配置及びその構成に対応する作製方法について順次説明する。

《本発明の作製方法で対象とするSOFCモジュールの構造》

本発明に係るSOFCモジュールの作製方法は、セルの配置を横縞方式とするSOFCモジュールであればいずれも対象とされる。前述図1に示すSOFCモジュール

は中空扁平形式、外観の一例であるが、横縞方式のSOFCモジュールの形式、外観は、主として基板の断面、基板内部における燃料の流れ方向の長さによって決まる。そこで、まず、本発明に係る作製方法で対象とするSOFCモジュールについて、その基板の構造について説明する。

《基板の構造》

本発明における基板としては、内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板を用いる。すなわち、この基板は、(1) その内部に燃料の流通部を有する構造であること、(2) その外面に複数個のセルを配置できる構造であること、(3) 少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である構造であること、の三要件を満たす必要があり、少なくともこれらの要件を満たしていれば足りる。その断面は、多角形状(4角形状、扁平状等の長方形状等)、管状、断面楕円形状その他適宜の構造とすることができる。燃料の流通部は、それら形状の基板中に一個設ける場合のほか、複数個設けることができる。

〈基板の構造例1〉

図2～3は基板の幾つかの構造例を示す図である。図2(a)～(e)、図3(a)～(b)のいずれの例でも、絶縁体基板11の上に順次、燃料極12、電解質13及び空気極14からなセルが複数個形成される。15は中空域すなわち燃料の流通部である。図2(a)は断面中空長方形状ないし中空扁平状の絶縁体基板で、絶縁体基板に中空域を1個設けた例である。該中空域が燃料の流路となる。図2(b)～(e)は断面長方形状ないし扁平状の絶縁体基板で、複数個の燃料流路を設けた例である。図2(b)～(c)は燃料流路の断面形状が円形状ないし楕円形状の例、図2(d)～(e)は燃料流路の断面形状が4角形状ないし長方形状の例である。図3(a)～(b)は断面円形状ないし楕円形状の絶縁体基板で、複数個の燃料流路を設けた例である。図3(a)は燃料流路の断面形状が円形状ないし楕円形状の例、図3(b)は燃料流路の断面形状が4角形状ないし長方形状の例である。燃料流路の断面形状は、これらの図に示した態様とは限らず、3角形その他、適宜の形状とすることができる。

〈基板の構造例2〉

図4は、基板を断面4角形状ないしほぼ断面4角形状に構成した例である。図4(a)の例では、基板11の上下両面に燃料極12を配置し、燃料極12を含む全周面に電解質13を配置する。そして、上下燃料極12に対応する面に空気極14を配置する。図4(a)の例では、基板の左右側面にも燃料極及び空気極を配置してもよい。図4(b)の例では、基板11の全周面に燃料極12を配置し、燃料極12の全周面に電解質13を配置する。そして、上下の電解質面に空気極14を配置する。図4

(c) の例では、基板 1 1 の全周面に燃料極 1 2 を配置し、燃料極 1 2 の全周面に電解質 1 3 を配置する。そして、上下の電解質面に空気極 1 4 を配置し、該空気極 1 4 を配置した以外の電解質面に導電体または空気極を配置する。図 4 (c) 中、該空気極 1 4 を配置した以外の電解質面に配置された導電体または空気極を“1 6 (1 4)”として示している。図 4 (b) ~ (c) の例では、燃料極の左右側面の電解質面にも空気極を配置してもよい。図 4 では、4 角形状ないしほぼ断面 4 角形状の場合を示しているが、他の断面多角形状、断面楕円形状等の基板の場合も同様である。他の構成は図 1 ~ 3 の場合と同様である。

〈基板の構造例 3〉

本発明では、基板として、内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板を用いる。図 5 は、その要件のうち、少なくともセルに接する面が絶縁体である基板の構成例を示す図である。まず、図 5 (a) のとおり、基板のうち、セルの燃料極と接する部分を絶縁体 1 1 で構成し、他の部分を電気伝導性物質 1 6 で構成する。この点、隣接するセル間のうちインターコネクタに接する面が絶縁体である場合も同様である。次に、図 5 (b) の構成例は、セルに接する面を含め基板全体を絶縁体 1 1 で構成する例である。図 5 (a) ~ (b) では、断面長方形ないし断面扁平状の場合を示しているが、前記基板の構成例 1 ~ 2 で述べたように (図 2 ~ 4 参照)、他の断面多角形状、断面楕円形状、断面円形状等の基板の場合も同様である。

《基板面に配置するセルの構造》

本発明においては、上記《基板の構造》で説明した基板、すなわち内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる (すなわち、基板の表面に順次、燃料極、電解質及び空気極を形成してなる) 複数個のセルを形成する。以下、基板面に配置するセルの構成例について順次説明する。

〈基板面に配置するセルの構成例 1〉

内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成する。本発明においては、各セルの面積は、前述図 1 のように燃料の流れ方向に同じ面積でもよく、下記〈基板面に配置するセルの構成例 2〉のように、燃料の流れ方向に異ならせてもよい。なお、セルの面積とは、一般的には、セルの有効発電面積を言い、有効発電面積は、空気極の有効発電面積と燃料極の有効発電面積においていずれか小さい方が律速となるため、その小さい方を言う。

〈基板面に配置するセルの構成例 2〉

各セルの面積を、燃料の流れ方向に異ならせる構成については、本発明者らにより開発されたもので、例えば各セルの面積を燃料の流れ方向に順次大きくすることにより、電流密度を順次小さくし、発電効率を向上させることができる。また、電氣的な直列接合の数が增大するため、電圧が増大し、直流（DC）から交流（AC）への変換効率を向上させることができる。

図6はその構成例を示す図である。図6（a）は斜視図、図6（b）は平面図、図6（c）は、図6（b）中A-A線断面図で、図6（b）より拡大して示している。図6（a）～（c）のとおり、中空扁平状の多孔質絶縁体基板21の内部に燃料の流通部27を有し、且つ、少なくともセル22及びインターコネクタ26に接する面が絶縁体である基板の上下両面のうちいずれか一面または両面に、順次、燃料極23、電解質24及び空気極25からなる複数個のセル22を直列に形成し、隣接するセル間をインターコネクタ26を介して接続する。

なお、図6（c）では、インターコネクタ26は空気極25の表面の一部を覆っているが、全面を覆ってもよい。また、図6（c）中、Sとして示す空白部分はインターコネクタ材料で満たされていてもよい。これらの点は、以下同様である。

そして、各セルの面積を燃料の流れ方向に異ならせて構成する。図6（a）～（c）では、それを異ならせる態様として、矢印（→Z）で示すように、各セルの面積を燃料の流れ方向に順次大きく構成した場合を示している。すなわち、図6（c）中、25'、25''、25'''として示すように、セルの燃料極23、電解質24の面積を燃料の流れ方向に順次大きくし、これに伴い、空気極の面積を順次大きく構成している。また、図6では、中空扁平状ないし断面長方形形状の場合を示しているが、他の断面多角形状、断面楕円形状等の基板の場合も同様である。

このほか、各セルの面積を燃料の流れ方向に異ならせて構成する態様例として、下記（1）～（3）のように構成してもよい。

（1）セルの面積が同じセルの複数個を一つのセルグループとする。そして、燃料の流れ方向に、順次、セルの面積を大きくしたセルグループを配置して構成する。例えば、燃料の流れ方向に、セルグループa→セルグループb→セルグループc・・・というようにセルグループを配置し、その際、セルグループbのセルの面積をセルグループaのセルの面積より大きくし、セルグループcのセルの面積をセルグループbのセルの面積より大きくする・・・というように配置する。

（2）セルの面積が同じセルの複数個を一つのセルグループとする。そして、燃料の流れ方向に、順次、セルグループとグループをなさないセル（つまり一つのセル）とを交互に燃料の流れ方向にセルの面積を順次大きくして配置して構成する。例えば、燃料の流れ方向に、セルグループa→セルb→セルグループc→セルd・・・というように配置し、その際、セルbの面積をセルグループaのセルの面積より大きくし、セルグループcのセルの面積をセルbのセルの面積より大きくする・・・というように配置する。

（3）セルの面積が同じセルの複数個を一つのセルグループとする。そして、燃料

の流れ方向に、順次、セルグループとグループをなさないセル（つまり一つのセル）とをアランダムに燃料の流れ方向にセルの面積を順次大きくして配置して構成する。例えば、燃料の流れ方向に、セルグループ a → セル b → セル c → セルグループ d → セル e . . . というように配置し、その際、セル b の面積をセルグループ a のセルの面積より大きくし、セル c のセルの面積をセル b のセルの面積より大きくし、セルグループ d のセルの面積をセル c の面積より大きくする . . . というように配置する。

電力は、燃料の流れ方向の最前端のセルと燃料の流れ方向の最後端のセルから取り出される。燃料の流れ方向にかけて、燃料はセルで消費されて漸次薄まっていくが、図 6 (a) ~ (c) の例では、各セルの面積を燃料の流れ方向に順次大きくしているので、電流密度も順次小さくなる。この点、上記 (1) ~ (3) の態様例の場合も同様である。このため、発電効率を向上させることができる。また、隣接するセルを電氣的に直列に接合するセル数が増大するため、電圧が増大し、直流 (DC) から交流 (AC) への変換効率を向上させることができる。

〈基板面に配置するセルの構成例 3〉

図 7 は本発明の作製方法で対象とする基板面に配置するセルの構成例 3 を示す図である。図 7 (a) は斜視図、図 7 (b) は平面図、図 7 (c) は、図 7 (b) 中 A-A 線断面図で、図 7 (b) より拡大して示している。図 7 (a) ~ (c) のとおり、断面矩形状ないし中空扁平状の絶縁体基板 21 の上下両面のうちいずれか一面または両面に対して、第 1 列から第 n 列の複数列のそれぞれの列に、順次、燃料極 23、電解質 24 及び空気極 25 からなる複数列のセル 22 を形成するとともに、隣接するセル 22 間をインターコネクタ 26 を介して電氣的に直列に接続する。図 7 (a) ~ (c) では、第 1 列と第 2 列の 2 列の場合を示しているが、3 列以上とする場合も同様である。また、図 7 (a) 中、その上面（表面）のセル間の電流の流れ方向を示しているが、その下面（裏面）に配置されたセル間の電流の流れ方向についても同様である。

そして、各セルの面積は、前述図 1 のように燃料の流れ方向に同じ面積でもよく、前述図 6 のように、燃料の流れ方向に異ならせてもよい。図 7 (a) ~ (c) では、矢印 (→Z) で示すように、そのうち各セルの面積を燃料の流れ方向に順次大きく構成した場合を示している。

このほか、各列のモジュール単位内で、前述〈基板面に配置するセルの構成例 2〉の場合と同様、下記 (1) ~ (3) のように構成してもよい。

(1) セルの面積が同じセルの複数列を一つのセルグループとする。そして、燃料の流れ方向に、順次、セルの面積を大きくしたセルグループを配置する。

(2) セルの面積が同じセルの複数列を一つのセルグループとする。そして、燃料の流れ方向に、順次、セルグループとグループをなさないセル（つまり一つのセル）とを交互に燃料の流れ方向にセルの面積を順次大きくして配置する。

(3) セルの面積が同じセルの複数列を一つのセルグループとする。そして、燃料

の流れ方向に、順次、セルグループとグループをなさないセル（つまり一つのセル）とをアトランダムに燃料の流れ方向にセルの面積を順次大きくして配置する。

また、各列のモジュール単位間で各列に配置するセルの面積を、各列毎に、燃料の流れ方向に異ならせて構成してもよい。図8（a）～（b）、図9（a）～（b）はこの態様の数例を示す図である。これらの図において、第1列～第4列の各列は各S O F Cモジュールを示し、インターコネクタ等の記載は省略している。なお、これら例での複数の各モジュールはセルが配置された面を平行にして配置されるが、それら各図では、セルの配列態様を示すため、その配列面側を示している。燃料は、最前列のモジュールから順次、隣接するモジュールへ供給され、図8（a）～（b）、図9（a）～（b）の各列のモジュール中、下部から上部へ向かって流れる。図8（a）～（b）、図9（a）～（b）中、28は、燃料が順次隣接するモジュールへ供給されるその燃料流路である。また、これら図ではモジュールが4列の場合を示しているが、2～3列の場合、5列以上の場合も同様である。

図8（a）の例は、各モジュール単位でセルの面積を順次大きくした例である。図8（a）において、第1列の各セル29の面積は小さく、その右側の第2列の各セルの面積は第1列の各セル29の面積より大きく、その右側の第3列の各セルの面積は第2列の各セルの面積より大きく、右端の第4列の各セル29の面積は第3列の各セルの面積より大きく構成されている。

図8（b）の例は、各列すなわちモジュール単位内でセルの面積をグループ内で異ならせ、また各モジュール毎にセルの面積を異ならせた例である。図8（b）において、左端の第1列とその次の第2列については、ともに下から6個のセル29の面積は小さく（同じセル面積の6個のセルのグループ）、その上の5個のセル29の面積はそれより大きく構成されている（同じセル面積の5個のセルのグループ）。その右側の第3列のセルについては、下から4個のセルの面積は小さく（同じセル面積の4個のセルのグループ）、その上5個のセルの面積はそれより大きく構成されている（同じセル面積の5個のセルのグループ）。右端の第4列のセル29については、下から5個の面積は小さく（同じセル面積の5個のセルのグループ）、その上3個のセル29の面積はそれより大きく構成されている（同じセル面積の3個のセルのグループ）。

図9（a）の例は、左端の第1列から第3列までの各セル29の面積を同じくし、第4列の各セル29の面積を第1列から第3列までの各セルの面積より大きくして構成されている。図9（b）の例は、左端の第1列から第3列までの各セル29の面積を同じくし、右端の第4列のセル29については、下から6個の面積は小さく（同じセル面積の6個のセルのグループ）、その上5個のセル29の面積はそれより大きく構成されている（同じセル面積の5個のセルのグループ）。

以上、図8（a）～（b）、図9（a）～（b）の態様例の場合、電力は、第1列の燃料の流れ方向の最前端のセルと第4列の燃料の流れ方向の最後端のセルから取り出される。燃料は、セルで消費されて、燃料の流れ方向に漸次薄まっていくが、各セ

ルまたは各セルの空気極の面積を、セルグループ単位またはモジュール単位で、燃料の流れ方向に異ならせているので、前述〈基板面に配置するセルの構成例2〉における効果と同様の効果が得られる。加えて、第1列から第n列の複数列のそれぞれの列に、複数個のセルを電氣的に直列に形成しているので、数多くのセルを配列できる。このため、コンパクトな構成で大きな電力を得ることができる。

《本発明の作製方法によるSOFCモジュールの作製工程》

本発明におけるSOFCモジュールの作製に際しては、内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成する。その際、電解質上に空気極を形成する前に、前述〈本発明(1)～(6)の各発明の特徴点〉で述べたとおりの共焼結体を形成する。

《隣接するセル間のインターコネクタの配置構造》

以上のとおりに構成する各SOFCモジュールにおいては、隣接するセル間にインターコネクタが配置される。本発明においては、隣接するセルの電解質膜間等のガスシール性が要求される部分に使用するインターコネクタの構成材料として緻密な材料を用いることにより、空気極から当該緻密な材料までは緻密でない材料を用いることができる。インターコネクタは隣接するセル間、すなわち前のセルの空気極とその直後のセルの燃料極を連結する導体であり、シート状、線状その他適宜の形状で構成することができる。

ここで、本発明での該緻密な材料における緻密とは、その材料の理論密度に対して90%以上、好ましくは95%以上の密度を有することを意味する。これに対して、本発明での該緻密でない材料における緻密とは、その材料の理論密度に対して20%以上ないし90%未満の密度を有することを意味する。本発明においては、インターコネクタの構成材料として、隣接するセル間の電解質膜間に少なくとも緻密な材料を用いることが必須であり、この点を前提として、以下で述べる緻密でない材料の使用箇所に、緻密でない材料に代えて緻密な材料を用いてもよい。

インターコネクタの構成材料が例えば(La、Sr)CrO₃の場合、この材料は難焼結性で、その作製が非常に困難であり、ガスシール性を確保することが難しい。そこで、本発明においては、隣接するセル間のインターコネクタ材料として、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料、または焼結により緻密になるインターコネクタ材料、を用いて緻密なインターコネクタを形成する。これにより、ガスシール性を高め、ガスがインターコネクタと電解質との間から漏れ出すことを防止することができる。併せて、緻密な材料であるので、電氣的接触を確保することができる。また、空気極から当該緻密な材料までは、緻密でない材料を用いることができる。これにより、空気極の形成と同時に、あるいは空気極の焼結温度よりも低い温度で形成できるという効果が得られる。

以下、本発明の作製方法で作製されるSOFCモジュールにおける、隣接するセル間のインターコネクタの配置構造及びその作製工程（電解質上に空気極を形成する前に共焼結体を形成する工程を含む）について順次説明する。図10～20は、その配置構造及び基本的作製工程を説明する図である。図10～20において、下方の図は上方の図の一部を拡大して示した図である。また、図10～20中、30は基板、31は燃料極、32は電解質（膜）、33は空気極であり、空気極33は電解質膜32の上面に配置される。

〈インターコネクタの配置構造1〉

図10は本インターコネクタの配置構造1を示す図である。インターコネクタ〔図10で言えば「インターコネクタ（緻密でなくともよい）」として示した部分〕の下面と電解質の上面は、通常は接しているが、その間にスペースがある場合もある。図10では、図10中Sとして示すとおり、その間にスペースがある場合を示している。この点は、後述、図11～15、図17～20についても同様である。

隣接するセル（図10では左右のセル、以下、図11～20についても同じ）間に緻密なインターコネクタを配置する。本配置構造1では、ガスシール性が要求される燃料極及び電解質に接触する部分に緻密な材料を用い、空気極から当該緻密な材料までは緻密でない材料を用いる。例えば（Ln, M）CrO₃（式中Lnはランタノイド、MはBa、Ca、MgまたはSrである）で示される酸化物を主成分とする材料の場合、この材料は難焼結性であり、その作製が非常に困難である。そこで、本配置構造1のように、ガスシール性が要求される燃料極と電解質に接触する部分に緻密な材料を用いることにより、ガスシール性を高め、ガスがインターコネクタと電解質との間から漏れ出すことを防止することができる。併せて、緻密な材料であるので、電気的接触を確保することができる。

一般に、インターコネクタと燃料極との連結はインターコネクタを燃料極の下に配置して行っている〔図1（c）、図6（c）、図7（c）参照〕。これに対して、図10のとおり、本配置構造1では、燃料極の上端面に緻密なインターコネクタ材料を臨ませていることにより、その形成を容易にすることができる。また、インターコネクタが電解質膜の一部を覆う構造としているので、ガスシール性を高めることができる。空気極から当該緻密な材料までは緻密でない材料を用いる点は、以下の配置構造2～11でも同じである。

なお、上記のとおり、特定の箇所に緻密なインターコネクタを配置することを前提として、緻密でない材料の使用箇所に、緻密でない材料に代えて、緻密な材料を用いてもよい。例えば、インターコネクタ材料としてガラスとAg（Agは電気伝導性材料としてのAg）の混合物を用いる場合、（1）図10中、インターコネクタ（緻密でなくともよい）として示す部分に当該混合物を用い、インターコネクタ（緻密）として示す部分には他の緻密なインターコネクタ材料を用いる、（2）図10中、イン

ターコネクタ（緻密）として示す部分に当該混合物のうち緻密な混合物を用い、インターコネクタ（緻密でなくともよい）として示す部分には他のインターコネクタ材料を用いる、（３）図１０中、インターコネクタ（緻密）として示す部分及びインターコネクタ（緻密でなくともよい）として示す部分ともに、当該混合物のうち緻密な混合物を用いる、（４）図１０中、インターコネクタ（緻密）として示す部分には当該混合物のうち緻密な混合物を用い、インターコネクタ（緻密でなくともよい）として示す部分には当該混合物のうち緻密でない混合物を用いる、等適宜選択して用いることができる。これらの点は、以下の配置構造２～１１についても同様である。

〈インターコネクタの配置構造１の作製〉

本配置構造１の作製工程は、燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その際、インターコネクタ材料の取り付けは燃料極に電解質を施した後に行う。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

（１）基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。（２）燃料極のうちインターコネクタを取り付ける部分を予めマスキングする。（３）電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記（１）～（２）の工程を経たものをディッピング、すなわち浸漬することにより行うことができる。（４）マスキングを除去し、燃料極を露出させる。（５）次に、緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を露出した燃料極と電解質の一部を覆うように取り付ける。図１０におけるインターコネクタ（緻密）として示している部分である。

（６）、（１）～（５）の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極とインターコネクタが共焼結し、緻密なインターコネクタが形成される。共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を用いる場合には、この焼結により緻密なインターコネクタとなる。この点、以下に述べる、インターコネクタの配置構造の作製のうち、共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を用いる場合についても同様である。（７）空気極を塗布し、焼成する。（８）緻密でないインターコネクタを取り付ける。図１０におけるインターコネクタ（緻密でなくともよい）として示している部分である。インターコネクタ（緻密でなくともよい）は空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造２〉

図１１は本インターコネクタの配置構造２を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。本配置構造２では、燃料極上面の一部に緻密な材料を配置し、緻密な材料のうちの一部は緻密でない材料に連結している。これにより、緻密でない材料部分を除き、緻密な材料の上を電解質が覆う構造に構成する。本配置構造２では、緻密な材料の上を電解質が覆う構造であるので、ガスシール性をより高

めることができる。他の構成は配置構造 1 の場合と同様である。

〈インターコネクタの配置構造 2 の作製〉

本配置構造 2 の作製工程は、燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その際、燃料極に電解質を施す前に該インターコネクタ材料を取り付ける点で前記インターコネクタの配置構造 1 の作製とは異なる。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) 緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。このインターコネクタ材料に、後で緻密でないインターコネクタを取り付けるために、一部表面をマスキングする。(3) 電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記(1)～(2)の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。(4)、(1)～(3)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料が共焼結する。共焼結する前にマスキングを除去してもよく、マスキング材料として共焼結時に分解する材料を用いた場合には除去しなくともよい。(5) 空気極を塗布し、焼成する。(5) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図 11 におけるインターコネクタ(緻密でなくともよい)として示している部分である。インターコネクタ(緻密でなくともよい)は、空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造 3〉

図 12 は本インターコネクタの配置構造 3 を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタ材料を配置する。本配置構造 3 では、図 12 のとおり、緻密な材料を燃料極の上面と電解質膜との間と、これに続く電解質膜と燃料極の側面(すなわち、セルを燃料の流れ方向で見てその上流側の燃料極の側面)との間に配置する。これにより、緻密なインターコネクタ材料と電解質との接触面積を増やし、緻密なインターコネクタ材料と燃料極との間の接触抵抗を低減させることができる。他の構成については配置構造 2 の場合と同様である。

〈インターコネクタの配置構造 3 の作製〉

本配置構造 3 の作製工程は、燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その際、燃料極に電解質を施す前にインターコネクタ部分をマスキングする点では前記インターコネクタの配置構造 2 の作製と同じであるが、燃料極とインターコネクタの接続方法が異なる。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結しても

よい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) 緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。該インターコネクタ材料の一部をマスキングする。マスキング部分は、下記(6)の工程で緻密でないインターコネクタ材料を配置する箇所であり、図12におけるインターコネクタ(緻密)として示している部分の一部上面と左右の電解質として示している部分の間である。(3) 電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記(1)～(2)の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。(4)、(1)～(3)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料が共焼結する。(5) 空気極を塗布し、焼成する。(6) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図12におけるインターコネクタ(緻密でなくともよい)として示している部分である。インターコネクタ(緻密でなくともよい)は空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造4〉

図13は本インターコネクタの配置構造4を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタ材料を配置する。本配置構造4では、相隣接する電解質膜の上面と、相隣接する電解質膜間と、これに続く燃料極の側面に緻密なインターコネクタ材料を配置する。図13のとおり、緻密なインターコネクタ材料は、断面T字状で、その頭部の下面は電解質に接し、その脚部の一面が電解質から燃料極(すなわち、セルを燃料の流れ方向で見てその上流側の燃料極の側面)に接し、その脚部の他面は電解質に接している。これにより、緻密な材料と電解質の接触面積を増やし、インターコネクタと燃料極との間の接触抵抗を低減させ、ガスシール性を高めることができる。他の構成は配置構造1の場合と同様である。

〈インターコネクタの配置構造4の作製〉

本配置構造4の作製工程は、燃料極と電解質を共焼結した後に、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取付け、次いで、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その際、燃料極と電解質の共焼結後、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を施す部分の電解質部分をエッチングする。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) 電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記(1)の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。(3)、(1)～(2)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と電解質が共焼結する。(4) 緻密なインタ

ーコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける部分の電解質部分をエッチングする。エッチング箇所は、図13におけるインターコネクタ（緻密）として示している部分である。（5）緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。取付け箇所は、上記エッチング部分であり、図13におけるインターコネクタ（緻密）として示している部分である。（6）、（5）を経た状態で焼成（焼結）し、緻密なインターコネクタを形成する。焼結により緻密になるインターコネクタ材料を用いる場合には、この焼結により緻密なインターコネクタとなる。この点、以下に述べる、インターコネクタの配置構造の作製のうち、焼結により緻密になるインターコネクタ材料を用いる場合についても同様である。（7）空気極を塗布し、焼成する。（8）緻密でないインターコネクタを取り付ける。図13におけるインターコネクタ（緻密でなくともよい）として示している部分である。インターコネクタ（緻密でなくともよい）は、空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造5〉

図14は本インターコネクタの配置構造5を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。本配置構造5では、緻密なインターコネクタ材料が、相隣接するセルのうち、前のセルの電解質膜の上面から側面に続き、基板の上面に接して続き、次のセルの燃料極の側面に接し、電解質膜の側面から上側面に続くよう構成される。これにより、配置構造4に比べて、電解質がより完全に分離される。すなわち、隣接したセル同士の電解質が分離される。本配置構造5によれば、基板からガスが漏れるのに対しても、当該緻密な材料によりシールすることができる。

〈インターコネクタの配置構造5の作製〉

本配置構造5の作製工程は、燃料極と電解質を共焼結した後に、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を施す部分の電解質部分をエッチングする。そして、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置して焼結した後、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

（1）基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。（2）電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記（1）の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。（3）、（1）～（2）の工程を経た状態で共焼結させる。これにより基板と燃料極と電解質が共焼結する。（4）緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける部分の電解質部分をエッチングする。エッチング箇所は、図14におけるインターコネクタ（緻密）として示している部分である。（5）緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。（6）空気極を塗布し、焼

成する。(7) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図14におけるインターコネクタ(緻密でなくともよい)として示している部分である。インターコネクタ(緻密でなくともよい)は空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造6〉

図15は本インターコネクタの配置構造6を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。本配置構造6では、緻密なインターコネクタ材料が、隣接するセルのうち、前のセルの電解質膜の上面から側面に続き、基板の上面に接して続き、次のセルの燃料極の側面に接し、該燃料極の上面と電解質膜の下面との間に続くように構成される。これにより、配置構造5と同様、隣接したセル同士の電解質が分離される。本配置構造6によれば、多孔質の基板からガスが漏れるのに対しても、当該緻密な材料によりシール性を高めることができる。

〈インターコネクタの配置構造6の作製〉

本配置構造6の作製工程は、燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結した後に、空気極を取り付け、緻密なインターコネクタと空気極を連結することを基本とする工程である。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) シート成形した電解質とシート成形した緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を交互に一部重なるように配置する。ここで、当該一部重なる部分は図15における次のセルの燃料極の上面の箇所である。(3)、(1)～(2)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより燃料極と電解質と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料が共焼結する。(4) 空気極を塗布し、焼成する。(5) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図15におけるインターコネクタ(緻密でなくともよい)として示している部分である。インターコネクタ(緻密でなくともよい)は空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造7〉

図16は本インターコネクタの配置構造7を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。本配置構造7では各セルの電解質が燃料極の側面まで覆うようにしてある。本配置構造7では、緻密なインターコネクタ材料が、隣接するセルのうち、前のセルの空気極の側面から電解質膜の上面に続き、その側面に接し、基板の上面に接して続き、次のセルの電解質膜の下面と基板の上面との間に続き、さらに基板と燃料極との間まで延びるように構成される。これにより隣接したセル同士の電解質が分離される。本配置構造7によれば、多孔質の基板からガスが漏れるの

対しても、当該緻密な材料によりシール性を高めることができる。当該緻密なインターコネクタ材料として例えばAgを含有した材料で構成する場合、Ag単体であると、Agが飛散してしまうことがある。そこで、本配置構造7では、図16のとおり、Ag含有材料の上をガラス材等で覆うことにより、Agの飛散を防止することができる。

〈インターコネクタの配置構造7の作製〉

本配置構造7の作製工程は、基板と燃料極と電解質を共焼結した後に、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を施す電解質部分と燃料極部分をエッチングする。そして、緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置して焼結した後、空気極を取り付けることを基本とする工程である。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) 電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記(1)の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。(3)、(1)～(2)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と電解質が共焼結する。(4) 緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける部分をエッチングする。エッチング箇所は、図16におけるインターコネクタ(緻密：例えばAgを含有する)として示している部分である。すなわち、隣接するセルのうち、前のセルの空気極の側面から電解質膜の上面、その側面、基板の上面、次のセルの電解質膜の下面と基板の上面との間である。(5) 緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。図16中、例えばAgが浸透した部分として示すとおり、燃料極まで該インターコネクタ材料が浸透しているのは、焼成過程で、例えばAgなどが自然に浸透するためである。(6) 空気極を塗布し、焼成する。(7) 該インターコネクタ材料としてAg含有材料を用いる場合、形成した緻密なインターコネクタの上をガラス材等で覆うことにより、Agの飛散を防止することができる。図16におけるガラス材等としている部分である。

〈インターコネクタの配置構造8〉

図17は本インターコネクタの配置構造8を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。図17のとおり、本配置構造8は、各セルを断面でみて、燃料極の両側面のうち、燃料流の上流側の側面は電解質で覆わず、燃料流の下流側の側面は電解質で覆い、電解質が基板の上面まで覆うように構成する。そして、緻密なインターコネクタが、基板の上面の電解質(電解質と基板上面との間)から、引続き基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の側面から上面に接するように構成される。これにより隣接したセル同士の電解質が分離される。本配置構造8によれば、電解質が完全に分離され、すなわち隣接したセル同士の電解質が分離され、緻密なインターコネクタを燃料極と接する側のセルの電解質上面まで

配置することにより、ガスシール性を高めることができる。また、電解質が、セルのうち、燃料の流れ方向で見てその下流側の燃料極の側面及び基板の上面まで覆っていることにより、ガスシール性を高めることができる。

〈インターコネクタの配置構造 8 の作製〉

本配置構造 8 の作製工程は、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) シート成形した、緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。取付け箇所は、図 17 におけるインターコネクタ (緻密) として示している部分である。(3) シート成形した電解質を配置する。この場合、燃料極との関係では、シート成形した電解質を燃料極の上面と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料の下面との間に配置する。(4)、(1) ~ (3) の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質が共焼結する。(5) 空気極を塗布し、焼成する。(6) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図 17 中にインターコネクタ (緻密でなくともよい) として示している部分である。インターコネクタ (緻密でなくともよい) は空気極と緻密なインターコネクタを連結するものである。

〈インターコネクタの配置構造 9〉

図 18 は本インターコネクタの配置構造 9 を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。図 18 のとおり、本配置構造 9 は、各セルを断面でみて、燃料極の両側面のうち、燃料流の上流側の側面は電解質で覆わず、燃料流の下流側の側面は電解質で覆い、電解質が基板の一部の上面まで覆うように構成する。そして、緻密なインターコネクタが、基板の一部上面の電解質 (基板上面と電解質の間) から、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の下面 (すなわち、電解質膜の下面と燃料極の間) に接するように構成される。これにより隣接したセル同士の電解質が分離される。本配置構造 9 によれば、電解質がセル間で完全に分離され、すなわち隣接したセル同士の電解質が完全に分離される。そして、上記のとおり、緻密なインターコネクタが、基板の一部上面の電解質 (基板上面と電解質の間) から、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の下面 (すなわち、電解質膜の下面と燃料極の間) に接するようにすることにより、ガスシール性を高めることができる。

〈インターコネクタの配置構造 9 の作製〉

本配置構造 9 の作製工程は、燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質を共焼結した後に、空気極を取り付け

ることを基本とする工程である。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) 緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を取り付ける。取付け箇所は、図18におけるインターコネクタ(緻密)として示している部分である。(3) 電解質をディッピングする。この工程は、例えば電解質のスラリー中に上記(1)～(2)の工程を経たものをディッピングすることにより行うことができる。(4)、(1)～(3)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質が共焼結する。(5) 緻密なインターコネクタ上の電解質の一部をエッチングして除去する。除去する電解質部分は、図18中、インターコネクタ(緻密でなくともよい)とする部分のうち右側脚部の下部左右の部分であり、図18では除去後の形が示されている[インターコネクタ(緻密でなくともよい)は未だ形成されていない]。(6) 空気極を塗布し、焼成する。(7) 緻密でないインターコネクタを取り付ける。図18中にインターコネクタ(緻密でなくともよい)として示している部分である。インターコネクタ(緻密)材料としてAg等の金属を含有する材料を用いる場合、Ag等のSOFCの作動温度で化学的安定性に問題がある場合には、ガラス材等によりインターコネクタ(緻密)の部分进行覆うことによりその問題を回避することができる。

〈インターコネクタの配置構造10〉

図19は本インターコネクタの配置構造10を示す図である。隣接するセル間に緻密なインターコネクタを配置する。図19のとおり、本配置構造10は、各セルを断面でみて、燃料極の両側面のうち、燃料流の上流側の側面は電解質で覆わず、燃料流の下流側の側面は電解質で覆い、電解質が基板の一部の上面まで覆うように構成する。そして、緻密なインターコネクタが、基板の一部上面の電解質の上面から側面に続き、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の下面(すなわち、電解質膜の下面と燃料極の間)に接するように構成される。本配置構造10によれば、電解質がセル間で完全に分離され、すなわち隣接したセル同士の電解質が完全に分離される。そして、上記のとおり、緻密なインターコネクタを、基板の一部上面の電解質の上面から、電解質の側面を経て、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の下面(すなわち、電解質膜の下面と燃料極の間)に接することにより、ガスシール性を高めることができる。

〈インターコネクタの配置構造10の作製〉

本配置構造10の作製工程は、燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) シート成形した電解質を図19中電解質として示すように燃料極上に載せる。(3) シート成形した緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を、電解質の一部上面から側面を覆い、他端は電解質の下(燃料極と電解質の間)になるように配置する。成形した緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料は、断面が図19中インターコネクタ(緻密)として示しているように成形したもので、各セルを断面でみて、燃料流方向の下流側の電解質(基板上面にまで延びている)の上を覆い、電解質の側面から基板の下面に接して、燃料極の側面から上面に達する形状である。(4)、(1)～(3)の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質が共焼結する。(5) 空気極を塗布し、焼成する。(6) インターコネクタ(緻密でなくてもよい)を取り付ける。これにより空気極と緻密なインターコネクタが連結される。

〈インターコネクタの配置構造11〉

図20は本インターコネクタの配置構造11を示す図である。図20のとおり、本配置構造11は、各セルを断面でみて、燃料極の両側面のうち、燃料流の上流側の側面は電解質で覆わず、燃料流の下流側の側面は電解質で覆い、電解質が基板の一部の上面まで覆うように構成する。そして、緻密なインターコネクタを、基板の一部上面の電解質の上面から側面を経て、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の側面から上面に接するように構成される。本配置構造11によれば、電解質がセル間で完全に分離され、すなわち隣接したセル同士の電解質が完全に分離される。そして、上記のとおり、緻密なインターコネクタを、基板の一部上面の電解質の上面から、その側面、基板の上面に接して、次のセルの燃料極の側面に続き、電解質膜の側面を経て電解質膜の上面に接するようにすることにより、ガスシール性を高めることができる。

〈インターコネクタの配置構造11の作製〉

本配置構造11の作製工程は、燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質を共焼結した後に、空気極を取り付けることを基本とする工程である。その共焼結体は基板に対しては接合材等を介して別途接合してもよいが、その共焼結を基板を含めて共焼結してもよい。

(1) 基板に燃料極を配置する。この工程は、例えば燃料極の構成材料の粉末をスラリーとして塗布することで行うことができる。(2) シート成形した電解質を図20中電解質として示すように燃料極上に載せる。(3) シート成形した緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置する。緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料は、セルのうち燃料の流れ方向の下流側の電解質(基板上面にまで延びている)の上を覆

い、電解質の側面から基板の下面に接して、燃料極の側面から電解質の側面を経て、電解質の上面に達する形状である。これを図20中インターコネクタ（緻密）として示しているように載せる。（4）、（1）～（3）の工程を経た状態で共焼結させる。これにより、基板と燃料極と緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料と電解質が共焼結する。（5）空気極を塗布し、焼成する。（7）インターコネクタ（緻密でなくてもよい）を取り付ける。これにより空気極と緻密なインターコネクタが連結される。

以上、〈インターコネクタの配置構造1の作製〉ないし〈インターコネクタの配置構造11の作製〉の各作製工程において、電解質上に空気極の構成材料を配置した後、焼成する。その焼成温度は、空気極の構成材料如何により異なるが、通常、800～1150℃の範囲である。また、各作製工程で形成した緻密なインターコネクタ部分と空気極間に（緻密でなくてもよい）インターコネクタを取り付けるが、その取り付けに際して必要に応じて加熱処理する。加熱温度は、（緻密でなくてもよい）インターコネクタの構成材料の種類、空気極及び緻密なインターコネクタの構成材料等の如何により異なるが、通常、200～800℃の範囲で実施することができる。例えばAgペーストを用いる場合には、加熱処理をしてもよいが、加熱処理は必ずしも必要ではない。

実施例

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことはもちろんである。

〈実施例1〉

本実施例1は緻密なインターコネクタを先付けで取り付ける例である。図21はその作製工程の概略を示す図であり、説明の便宜上、セル3個の場合を示している。図22（a）は基板の斜視図、図22（b）はその上にセルを構成した基板の斜視図で、図22（a）より拡大し、その一部をカットして示している。図22（c）は隣接したセルがインターコネクタにより電氣的に直列に連結されたSOFCモジュールの一部断面である。

〈本実施例1の作製工程の概略〉

図21のとおり、順次、工程（1）～（7）を経てSOFCモジュールを形成する。（1）基板上に燃料極をスクリーン印刷で形成する。そして（2）燃料極上にインターコネクタ材料をスクリーン印刷する。次いで、（3）インターコネクタ材料面上の一部をマスキングした後、（4）電解質をディップコートする。（5）、（3）で形成していたマスキング部分を除去した後、基板、燃料極、インターコネクタ材料及び電解質を共焼結し、緻密なインターコネクタを形成する。次いで、（6）空気極をスクリーン印刷し、焼成する。そして（7）緻密なインターコネクタと空気極を導電

性ペーストで接続する。

〈1. 基板の作製〉

(i) 一酸化ニッケル（日本化学産業社製）とイットリア安定化ジルコニア（東ソー社製）を重量比 1 : 4 で混合した粉末に、混合粉末総量の 15 wt % のグラファイト（昭和電工社製）を添加し、さらに蒸留水を加えた後、ボールミルで 20 時間混合した。(ii) 上記 (i) の混合溶液に有機溶媒（トルエンと 2-プロパノールの混合溶媒）、分散剤、消泡剤を加え、スプレードライヤーを使用して粉末とした。得られた粉末を用いて、静水圧プレス法により中空扁平状の多孔質絶縁体基板を作製した。図 22 (a) はこうして作製した基板の斜視図である。

〈2. 中空扁平状の多孔質絶縁体基板への燃料極の作製〉

(i) 一酸化ニッケル（日本化学産業社製）とイットリア安定化ジルコニア（東ソー社製）を重量比 2 : 3 で混合した粉末 100 g に、有機溶媒（トルエンと 2-プロパノールの混合溶媒）、分散剤、消泡剤を加え、ボールミルで 20 時間混合してスラリーを作製した。(ii) 前記〈1. 基板の作製〉で作製した中空扁平状の多孔質絶縁体基板上にスクリーン印刷により燃料極を形成した。図 21 の (1) の工程である。

〈3. インターコネクタ材料の塗布〉

(i) $\text{La}(\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ の粉末に、有機溶媒（トルエンと 2-プロパノールの混合溶媒）、分散剤、消泡剤を添加し、ボールミルで 20 時間混合してスラリーを作製した。(ii) 燃料極上に上記 (i) で得られたスラリーをスクリーン印刷にて塗布した。図 21 の (1) から (2) への工程である。

〈4. 電解質の作製：中空扁平状の多孔質絶縁体基板への電解質の作製〉

(i) イットリア安定化ジルコニア（東ソー社製）に、有機溶媒（トルエンと 2-プロパノールの混合溶媒）、バインダー、分散剤を添加し、ボールミルで 24 時間混合してスラリーを作製した。(ii) 前記〈3. インターコネクタ材料の塗布〉でのインターコネクタ材料の塗布部よりも幅 1 mm 程度小さめにマスキングし、上記 (i) で得たスラリーに浸漬すなわちディッピングし、これを 2 回繰り返した。図 21 の (2) から (3) を経て (4) への工程である。(iii) 上記 (ii) の処理をした基板を 1500℃、7.5 時間熱処理し、基板と燃料極と電解質を共焼結するとともに、緻密なインターコネクタを形成した。図 21 の (4) から (5) への工程である。

〈5. 空気極の作製〉

(i) ペロフスカイト型酸化物 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$) の粉末に有機溶媒（トルエンと 2-プロパノールの混合溶媒）、分散剤、消泡剤を添加し、ボールミルで 20 時間混合してスラリーを作製した。(ii) 〈4. 電解質の作製〉で得られた中空扁平状の多孔質絶縁体基板上の電解質面上に上記 (i) で得られたスラリーをスクリーン印刷により塗布した。(iii) 上記 (ii) の基板を 1150℃、5 時間熱処理して空気極を形成した。図 21 の (5) から (6) への工程である。

〈6. 空気極と緻密なインターコネクタとの接続〉

前記〈4. インターコネクタの作製〉で形成した緻密なインターコネクタと前記〈

5. 空気極の作製)で形成した空気極との間にAgペーストを塗布することにより両者を接続した。図21の(6)から(7)への工程である。

こうして32個の隣接したセル(各セルの面積 $\approx 4.5\text{ cm}^2$)がインターコネクタにより電氣的に直列に連結されたSOFCモジュールを作製した。図22(c)にそのモジュールの一部断面を示している。作製したSOFCモジュールは十分にシールされ、これを用いて発電試験を起動、運転、停止を繰り返して実施したところ、約18V、約16Wの電力が得られた。

〈実施例2〉

本実施例2は緻密なインターコネクタを後付けで取り付ける例である。図23はその作製工程の概略を示す図で、説明の便宜上、セル3個の場合を示している。

〈本実施例2の作製工程の概略〉

図23のとおり、順次、工程(1)～(7)を経てSOFCモジュールを作製する。(1)基板上に燃料極をスクリーン印刷で形成する。そして(2)燃料極上、その一部にマスキングした後、(3)電解質をディップコートする。次いで(4)、(2)で形成していたマスキング部分を除去した後、基板、燃料極及び電解質を共焼結する。(5)テープ状にしたインターコネクタ材料を燃料極が露出している部分より僅かに電解質に重なるように貼り付ける。(6)空気極をスクリーン印刷して熱処理する。これにより空気極を焼成するとともに、緻密なインターコネクタを形成する。そして(7)緻密なインターコネクタと空気極を導電性ペーストで接続する。

〈1. 基板の作製〉

(i)一酸化ニッケル(NiO:日本化学産業社製)とイットリア安定化ジルコニア(東ソー社製)を重量比1:4で混合した粉末に、混合粉末総量の15wt%のグラファイト(昭和電工社製)を添加し、さらに蒸留水を加えた後、ボールミルで20時間混合した。(ii)この混合溶液に有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)、分散剤、消泡剤を加え、スプレードライヤーを使用して粉末とした。得られた粉末を用いて、押し出し成形法により中空扁平状の多孔質絶縁体基板〔約6cm(幅)×約2.5cm(高さ)×約25cm(長さ)〕を作製した。

〈2. 中空扁平状の多孔質絶縁体基板への燃料極の作製〉

(i)一酸化ニッケル(NiO:日本化学産業社製)とイットリア安定化ジルコニア(東ソー社製)を重量比2:3で混合した粉末100gに、有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)、分散剤、消泡剤を加え、ボールミルで20時間混合してスラリーを作製した。(ii)前記〈1. 基板の作製〉で作製した中空扁平状の多孔質絶縁体基板上にスクリーン印刷により燃料極を形成した。図23の(1)の工程である。

〈3. 電解質の作製〉

(i)イットリア安定化ジルコニア(東ソー社製)に、有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)、バインダー、分散剤を添加し、ボールミルで24時間混

合してスラリーを作製した。(ii) 前記〈2. 中空扁平状の多孔質絶縁体基板への燃料極の作製〉で得られた中空扁平状の多孔質絶縁体基板のインターコネクタ形成部にマスキングテープを取り付けて、上記(i)で得られたスラリーに浸漬すなわちディッピングし、これを2回繰り返した。図23の(1)から(3)への工程である。その後マスキングテープを除去した。(iii) 上記(ii)の処理をした基板を1500℃で、7.5時間熱処理した。これにより、基板と燃料極と電解質を共焼結した。図23の(3)から(4)への工程である。

〈4. インターコネクタ材料の付与〉

(i) 有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)にAg粉末(石福興業社製)とガラス粉末($\text{SiO}_2\text{-SrO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系接合材、商品名:ASF700、旭硝子社製)を重量比6:4の割合で混合し、ボールミルで20時間混合して、スラリーを作製した。このスラリーを用いて、ドクターブレード法によりテープ状に成形した。(ii) 前記〈3. 電解質の作製〉で得られた中空扁平状の多孔質絶縁体基板のマスキング部分、すなわちマスキングテープの除去により燃料極が露出している部分より1mm程度電解質に重なるように、上記(i)で得られたテープを貼り付けた。図23の(5)の工程である。

〈5. 空気極の作製とインターコネクタ材料の緻密化〉

(i) ペロフスカイト型酸化物($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)の粉末に有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)、分散剤、消泡剤を添加し、ボールミルで20時間混合してスラリーを作製した。(ii) 前記〈4. インターコネクタ材料の付与〉で得られた中空扁平状の多孔質絶縁体基板と燃料極上の電解質面に上記(i)で得られたスラリーをスクリーン印刷により塗布した。(iii) 上記(ii)の処理をした基板を925℃、2時間熱処理した。これにより、空気極を焼成するとともに、緻密なインターコネクタを形成した。図23の(6)の工程である。

〈6. 空気極と緻密なインターコネクタとの接続材料の作製〉

有機溶媒(トルエンと2-プロパノールの混合溶媒)にAg粉末(石福興業社製)とガラス粉末($\text{SiO}_2\text{-SrO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系接合材、商品名:ASF700、旭硝子社製)を重量比8:2の割合で混合し、ボールミルで20時間混合して、スラリーを作製した。このスラリーを用いて、スクリーン印刷法によりテープ状に成形した。

〈7. 空気極と緻密なインターコネクタとの接続〉

前記〈6. 空気極と緻密なインターコネクタとの接続材料の作製〉で得られたテープを前記〈5. 空気極の作製とインターコネクタの緻密化〉で得られた空気極の表面と緻密なインターコネクタの上に配置した後、800℃で2時間熱処理して、空気極と緻密なインターコネクタを電氣的に接続した。図23の(6)から(7)への工程である。

こうして32個の隣接したセル(各セルの面積 $\approx 4.5\text{ cm}^2$)がインターコネクタにより電氣的に直列に連結されたSOFCモジュールを作製した。作製したSOFC

モジュールは十分にシールされ、これを用いて発電試験を起動、運転、停止を繰り返して実施したところ、約22V、約20Wの電力が得られた。

〈実施例3〉

Ag粉末（高純度化学社製）とガラス粉末（ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ 系ガラスシール材：軟化点800℃）とを重量比9：1～3：7の範囲の各種割合で混合し、各種温度で熱処理を行い、そのSOFCモジュール構成用のインターコネクタとしてのガスシール特性と電気伝導性の如何について計測して検討した。

その結果を表1に示している。表1のとおり、電気伝導性材料がAgの場合、有効なガスシール性（表1ではシール性と表示）及び電気伝導性を得るためには、熱処理温度950℃を下回る温度にする必要があることが分かる。このうち、電気伝導性については、熱処理温度800℃でも有効であるが、この温度ではガスシール性の点で難があることが分かる。また、Ag含有量については30wt%以上であれば電気伝導性上有効であることを示している。

表1

| Ag粉末:ガラス粉末 重量比 | | 熱処理温度(℃) | | | | |
|-------------------|-------|----------|-----|-----|-----|------|
| | | 800 | 900 | 925 | 950 | 1000 |
| 9:1 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 8:2 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 7:3 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 6:4 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 5:5 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 4:6 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 3:7 | シール性 | × | ○ | ○ | × | × |
| | 電気伝導性 | ○ | ○ | ○ | × | × |

請求の範囲

1. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極と電解質を共焼結させた後に、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成し、次いで、電解質上に空気極を作製した後、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

2. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、基板と燃料極と電解質を共焼結させた後に、少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分に緻密なインターコネクタ材料または焼結により緻密になるインターコネクタ材料により緻密なインターコネクタを形成し、次いで、電解質上に空気極を作製した後、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

3. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

4. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、基板と燃料極と電解質と少なくとも燃料極及び電解質に接触する部分の緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

5. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数

個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極の一部に緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

6. 内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の表面に、順次、燃料極、電解質及び空気極からなる複数個のセルを形成するとともに、隣接するセル間をインターコネクタを介して電氣的に直列に接続してなる固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法であって、燃料極の一部に緻密なインターコネクタ材料または共焼結により緻密になるインターコネクタ材料を配置した後、燃料極と該インターコネクタ材料を電解質で覆い、次いで、基板と燃料極と該インターコネクタ材料と電解質を共焼結させた後に、電解質上に空気極を作製し、次いで、空気極と該緻密なインターコネクタを電氣的に接続することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

7. 請求項1～6のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の構成材料として、 MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

8. 請求項7に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記 MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物が、 MgO が20～70vol%含まれる MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

9. 請求項1～6のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の構成材料として、式： $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.03\sim0.12$ である)で示されるイットリア安定化ジルコニアを用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

10. 請求項1～6のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の構成材料として、(a) MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物と(b) 式： $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ (式中、 $x=0.03\sim0.12$ である)で示されるイットリア安定化ジルコニアの混合物を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

11. 請求項10に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記 MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物が、 MgO が20～70vol%含まれる MgO と $MgAl_2O_4$ の混合物であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの

作製方法。

12. 請求項7～11のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記内部に燃料の流通部を有し、且つ、少なくともセル及びインターコネクタに接する面が絶縁体である基板の構成材料が、Niを35vol%以下の範囲で分散させてなる材料であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

13. 請求項1～12のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記燃料極としてNiを主成分とする材料を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

14. 請求項1～12のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記燃料極としてNiと式： $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ （式中、 $x=0.03\sim0.12$ である）で示されるイットリア安定化ジルコニアの混合物であって、Niを40vol%以上分散させた材料を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

15. 請求項1～14のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電解質として、式： $(Y_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ （式中、 $x=0.05\sim0.15$ である）で示されるイットリア安定化ジルコニアを用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

16. 請求項1～14のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電解質として、式： $(Sc_2O_3)_x (ZrO_2)_{1-x}$ （式中、 $x=0.05\sim0.15$ である）で示されるスカンジウム安定化ジルコニアを用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

17. 請求項1～14のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電解質として、式： $(Y_2O_3)_x (CeO_2)_{1-x}$ （式中、 $x=0.02\sim0.4$ である）で示されるイットリアドーパセリアを用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

18. 請求項1～14のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電解質として、式： $(Gd_2O_3)_x (CeO_2)_{1-x}$ （式中、 $x=0.02\sim0.4$ である）で示されるガドリウムドーパセリアを用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

19. 請求項1～18のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記インターコネクタの構成材料として、ガラスと電気伝導性材料の混合物からなる材料を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

20. 請求項19に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料との混合物におけるガラスが、その熱膨張係数が $8.0\sim14.0\times10^{-1}K^{-1}$ のガラスであることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

21. 請求項19～20のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料との混合物におけるガラスが、その軟化点が600～1000℃のガラスであることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

22. 請求項19～21のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料の混合物における電気伝導性材料が、金属であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

23. 請求項22に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記金属が、Pt、Ag、Au、Ni、Co、W及びPdから選ばれた少なくとも1種の金属であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

24. 請求項22に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記金属が、Agを含む合金であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

25. 請求項19～21のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料との混合物における電気伝導性材料が、電気伝導性酸化物であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

26. 請求項25に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電気伝導性酸化物が、La、Cr、Y、Ce、Ca、Sr、Mg、Ba、Ni、Fe、Co、Mn、Ti、Nd、Pb、Bi及びCuのうち2種以上からなるペロフスカイト型セラミックスであることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

27. 請求項25に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電気伝導性酸化物が、式： $(Ln, M)CrO_3$ （式中、Lnはランタノイド、MはBa、Ca、MgまたはSrである）で示される酸化物であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

28. 請求項25に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記電気伝導性酸化物が、式： $M(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$ （式中、M=Ba、Ca、Li、Pb、Bi、Cu、Sr、La、Mg及びCeから選ばれた少なくとも1種の元素、 $x=0\sim0.4$ である）で示される酸化物であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

29. 請求項19～28のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料の混合物における電気伝導性材料の量が、該混合物中30wt%以上であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

30. 請求項19～29のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記ガラスと電気伝導性材料の混合物を、隣接するセルの燃料極と空気極間に付与した後、その電気伝導性材料の融点以下で熱処理することを特徴

とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

31. 請求項1～29のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、隣接するセルの燃料極と空気極を接続するインターコネクタのうち、燃料極と電解質に接する部分のみをAgを主成分とする材料により形成することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

32. 請求項1～29のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、隣接するセルの燃料極と空気極を接続するインターコネクタのうち、燃料極と電解質に接する部分のみをAg、Agろう、Agとガラスの混合物のうちいずれか1種または2種以上からなる材料により形成することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

33. 請求項1～29のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、隣接するセルの燃料極と空気極を接続するインターコネクタのうち、燃料極と電解質に接触する部分のみを電気伝導性酸化物で形成することを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

34. 請求項1～29のいずれか1項に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、隣接するセル間の空気極と燃料極との間を接続する緻密なインターコネクタの構成材料として、Tiを含む酸化物材料を用いることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

35. 請求項34に記載の固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法において、前記Tiを含む酸化物材料が、式： $M(Ti_{1-x}Nb_x)O_3$ （式中、MはBa、Ca、Pb、Bi、Cu、Sr、La、Li及びCeから選ばれた少なくとも1種の元素、 $x=0\sim0.4$ である）で示される材料であることを特徴とする固体酸化物形燃料電池モジュールの作製方法。

図 1 (a)

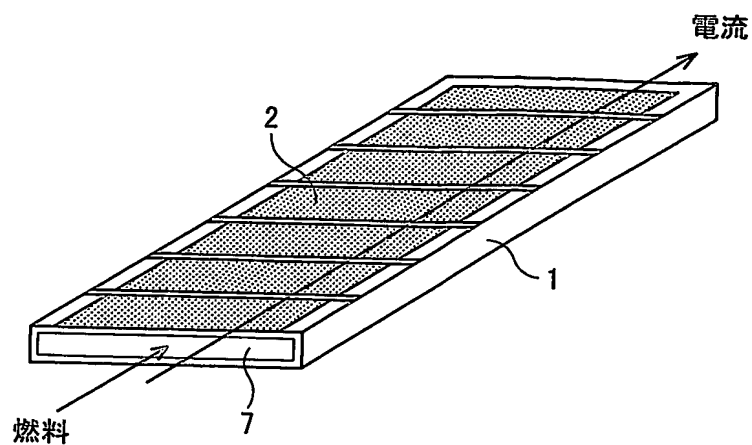


図 1 (b)

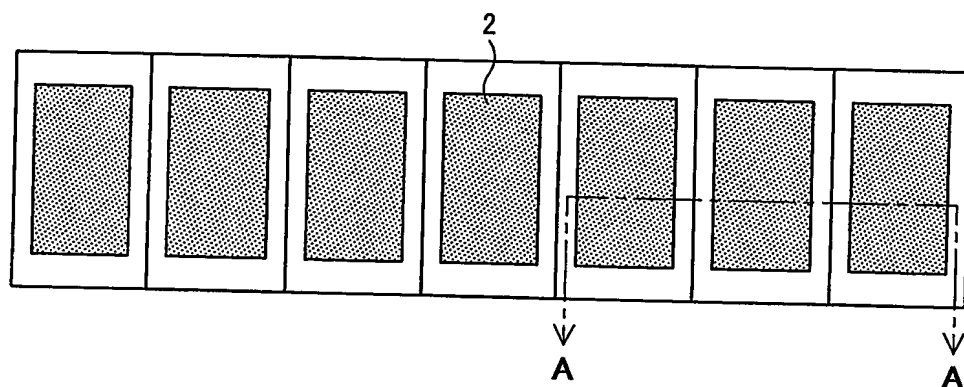


図 1 (c)

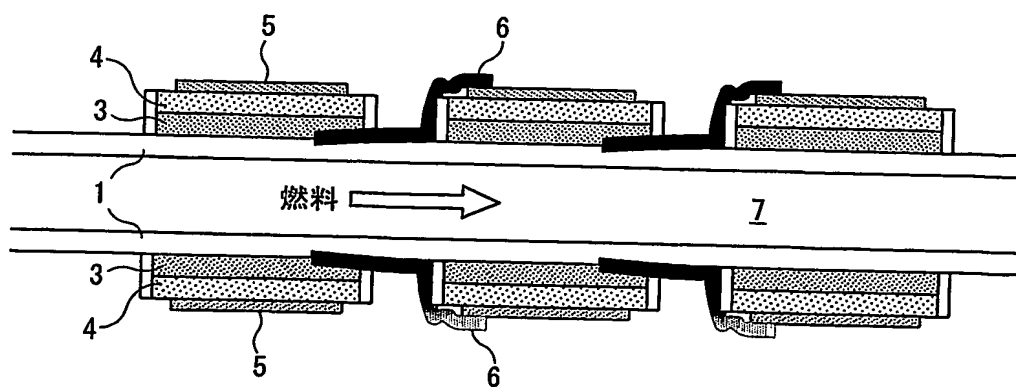


図 2 (a)

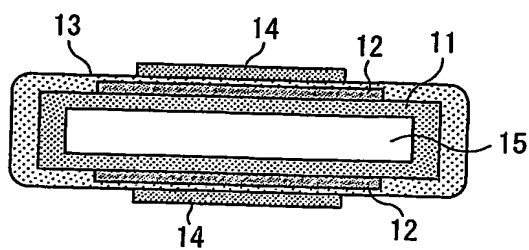


図 2 (b)

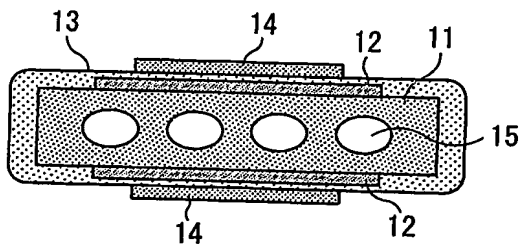


図 2 (c)

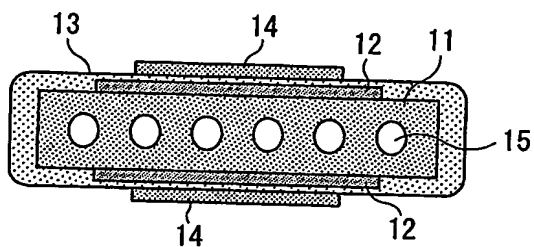


図 2 (d)

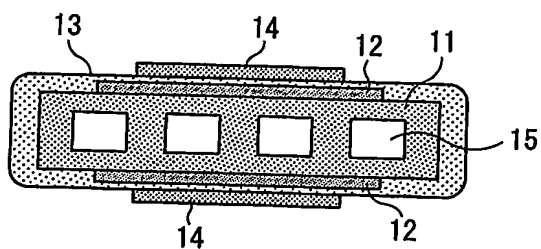


図 2 (e)

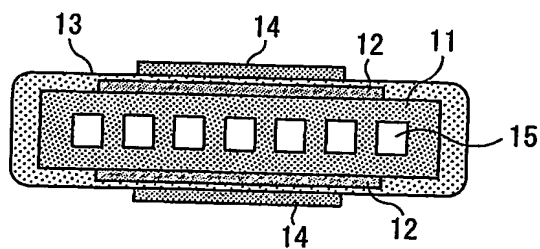


図 3 (a)

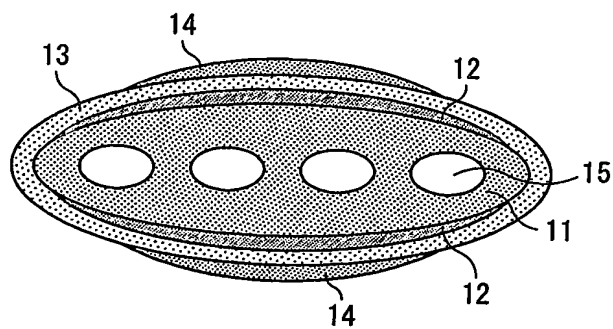


図 3 (b)

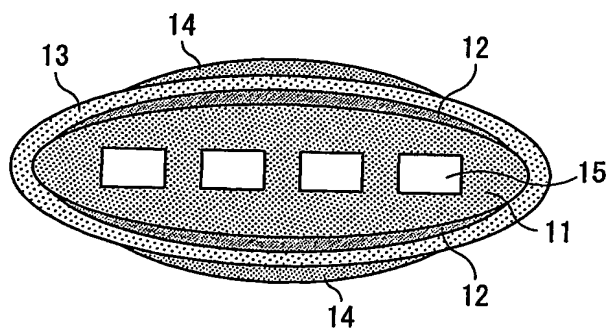


図 4 (a)

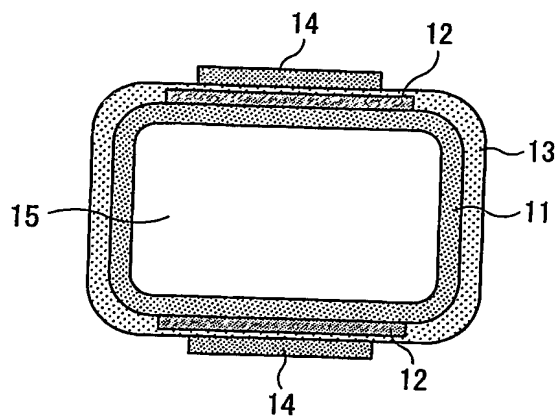


図 4 (b)

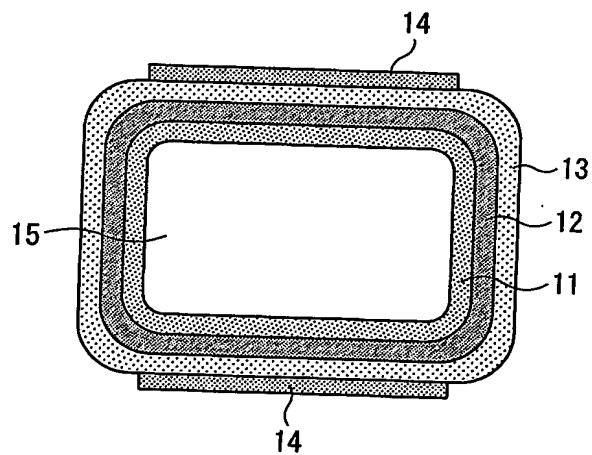


図 4 (c)

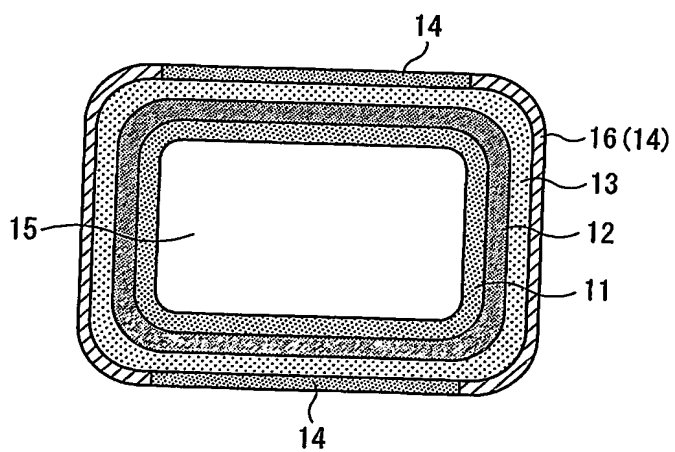


図 5 (a)

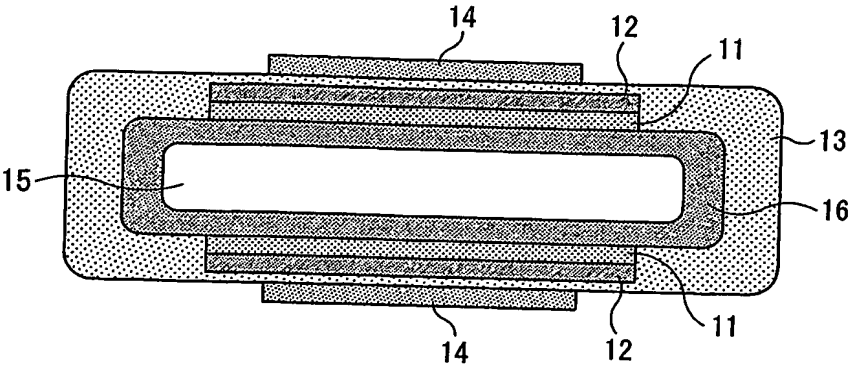
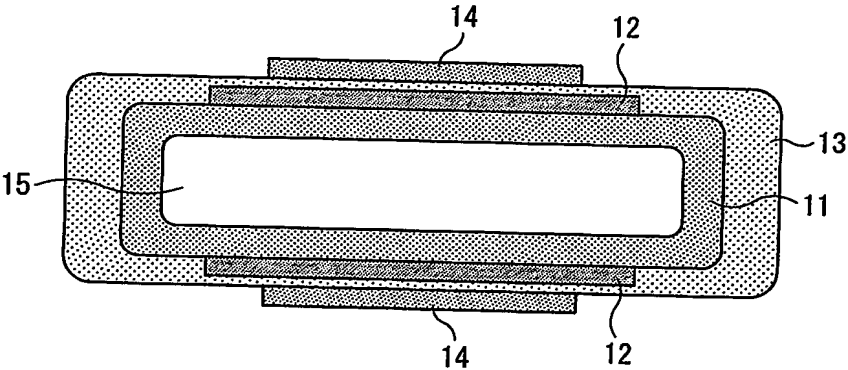


図 5 (b)



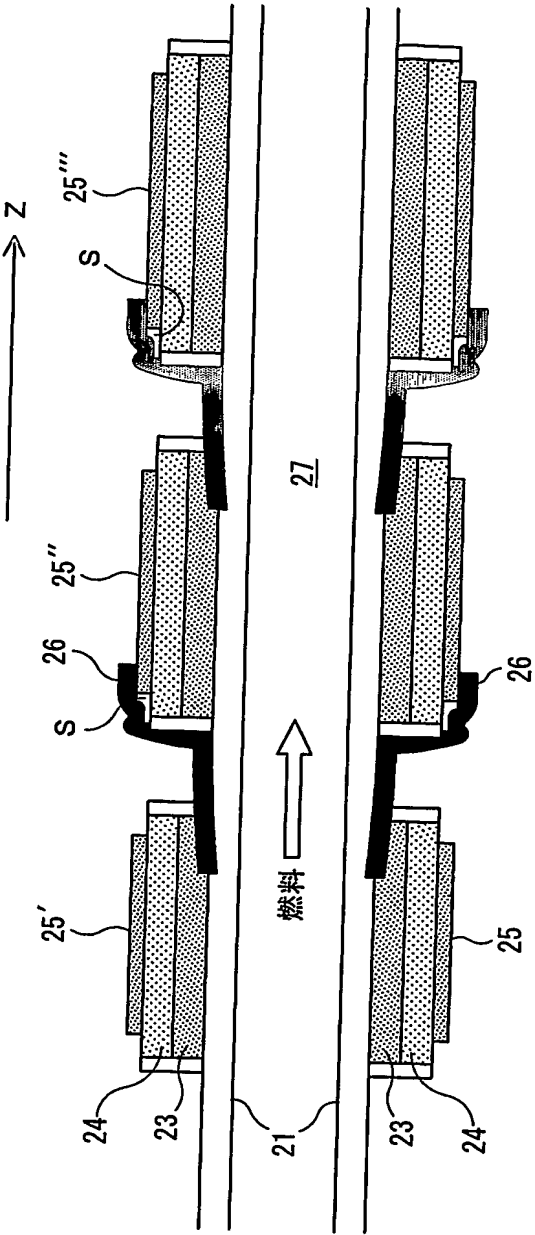
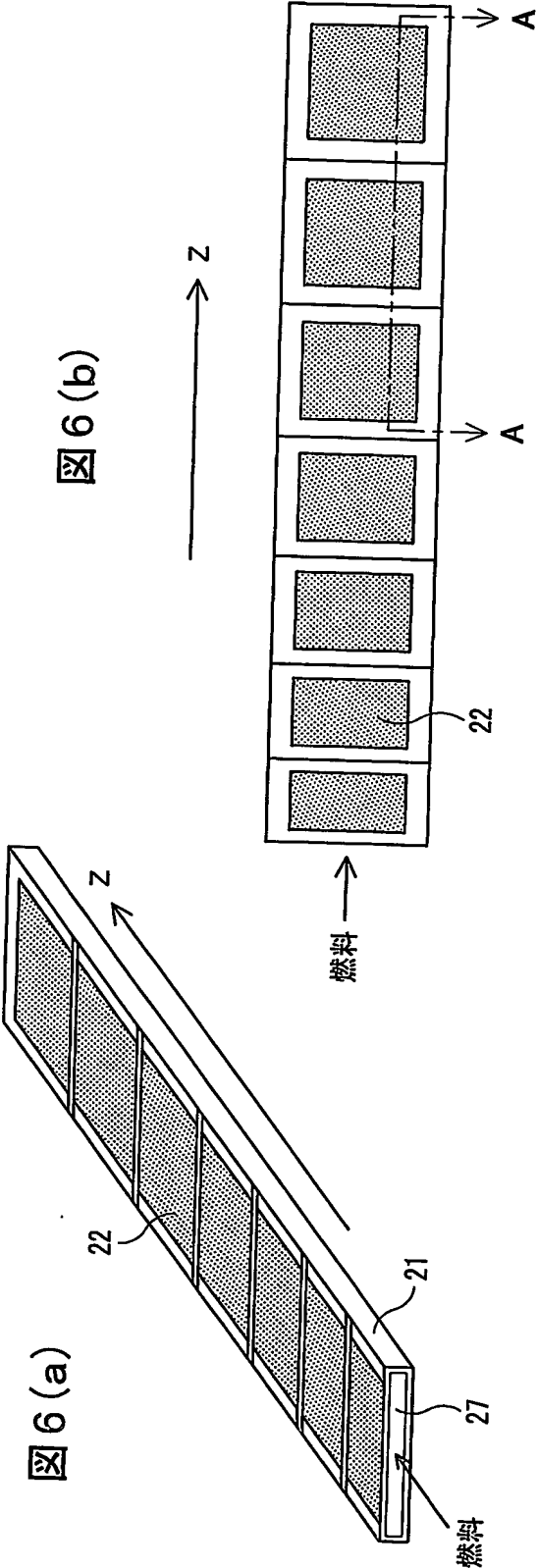


図 7 (a)

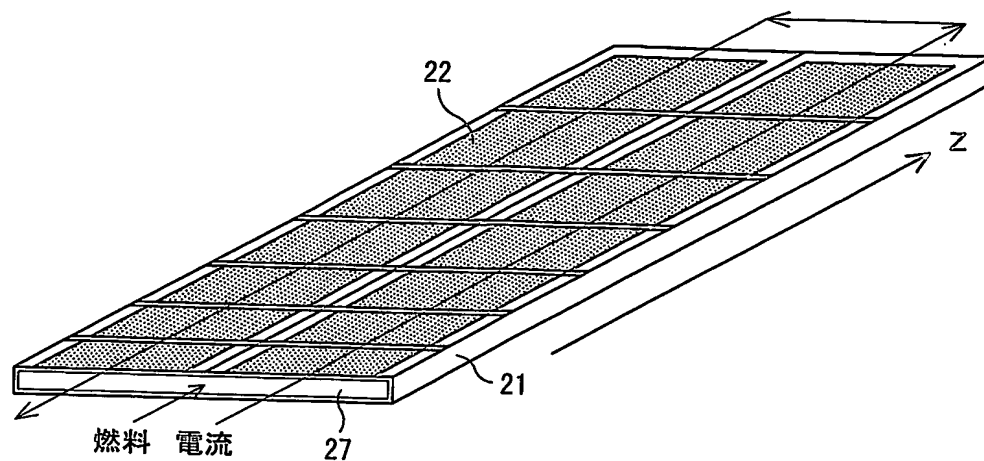


図 7 (b)

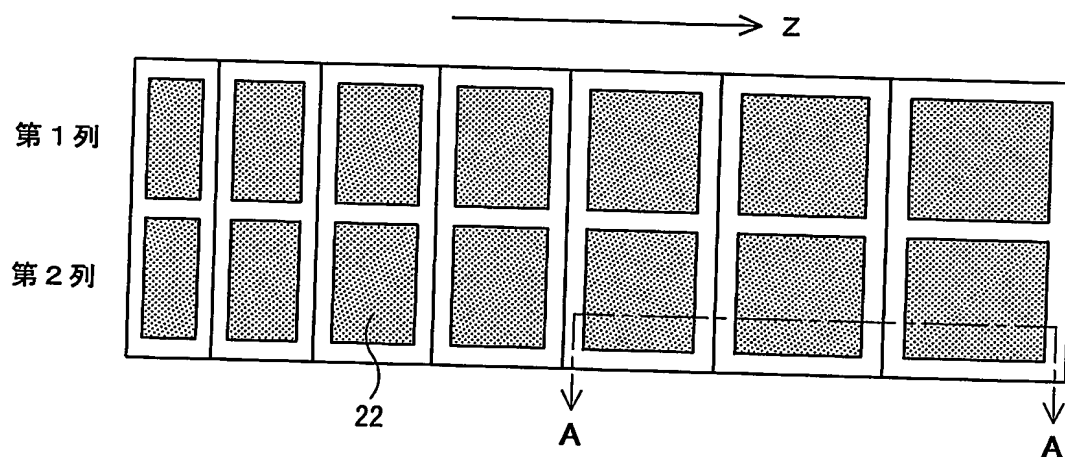


図 7 (c)

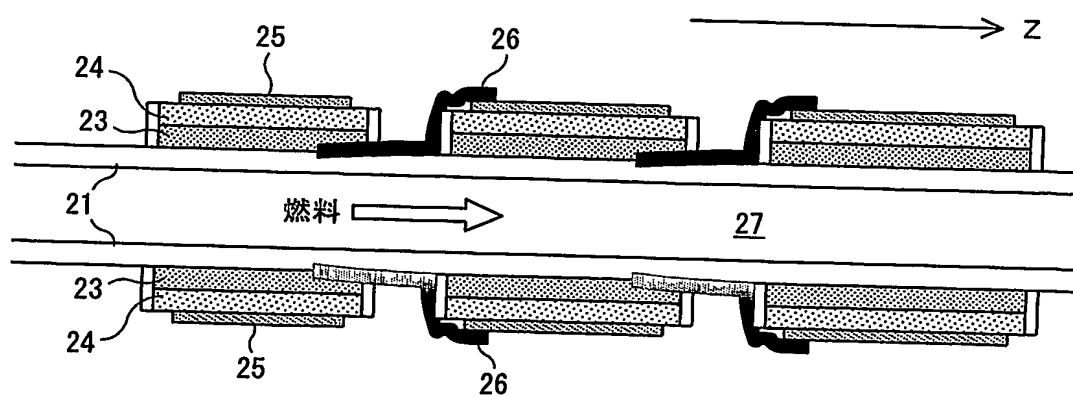


図 8 (a)

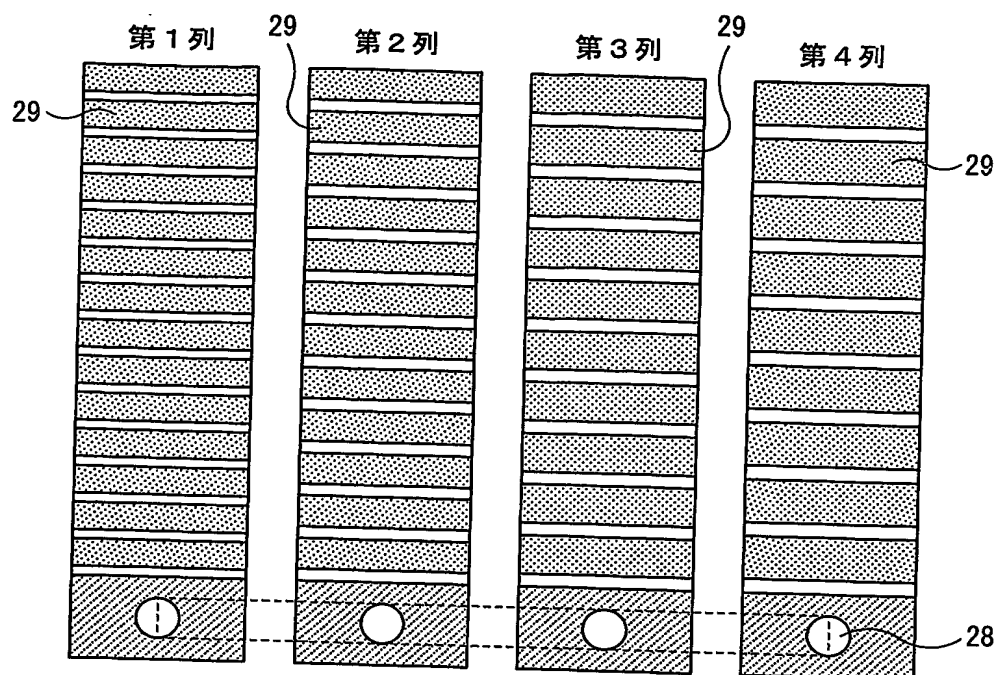


図 8 (b)

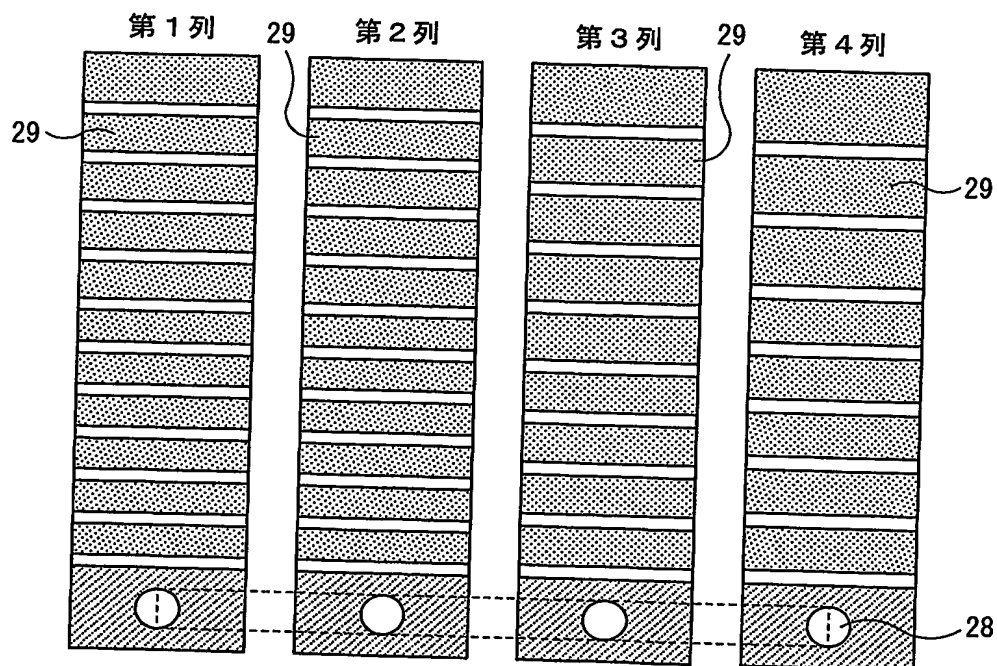


図 9 (a)

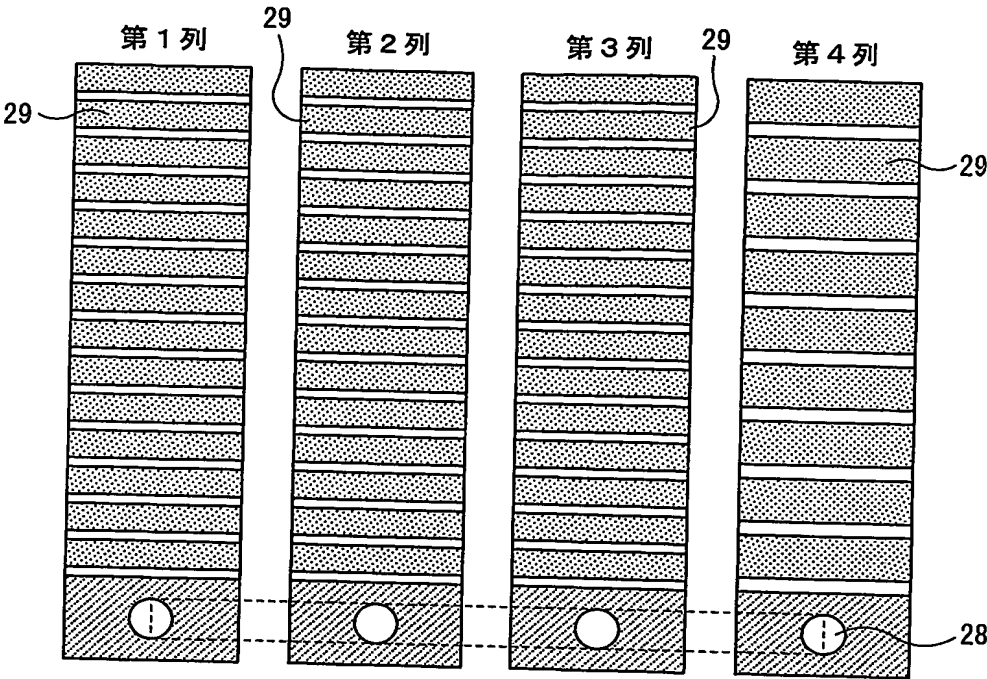


図 9 (b)

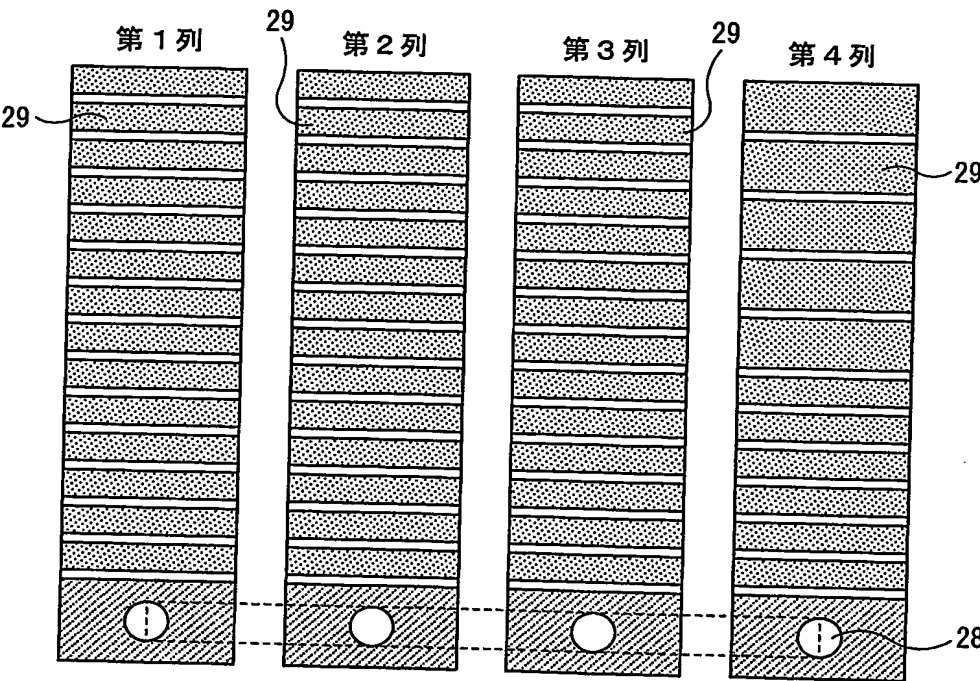


図10

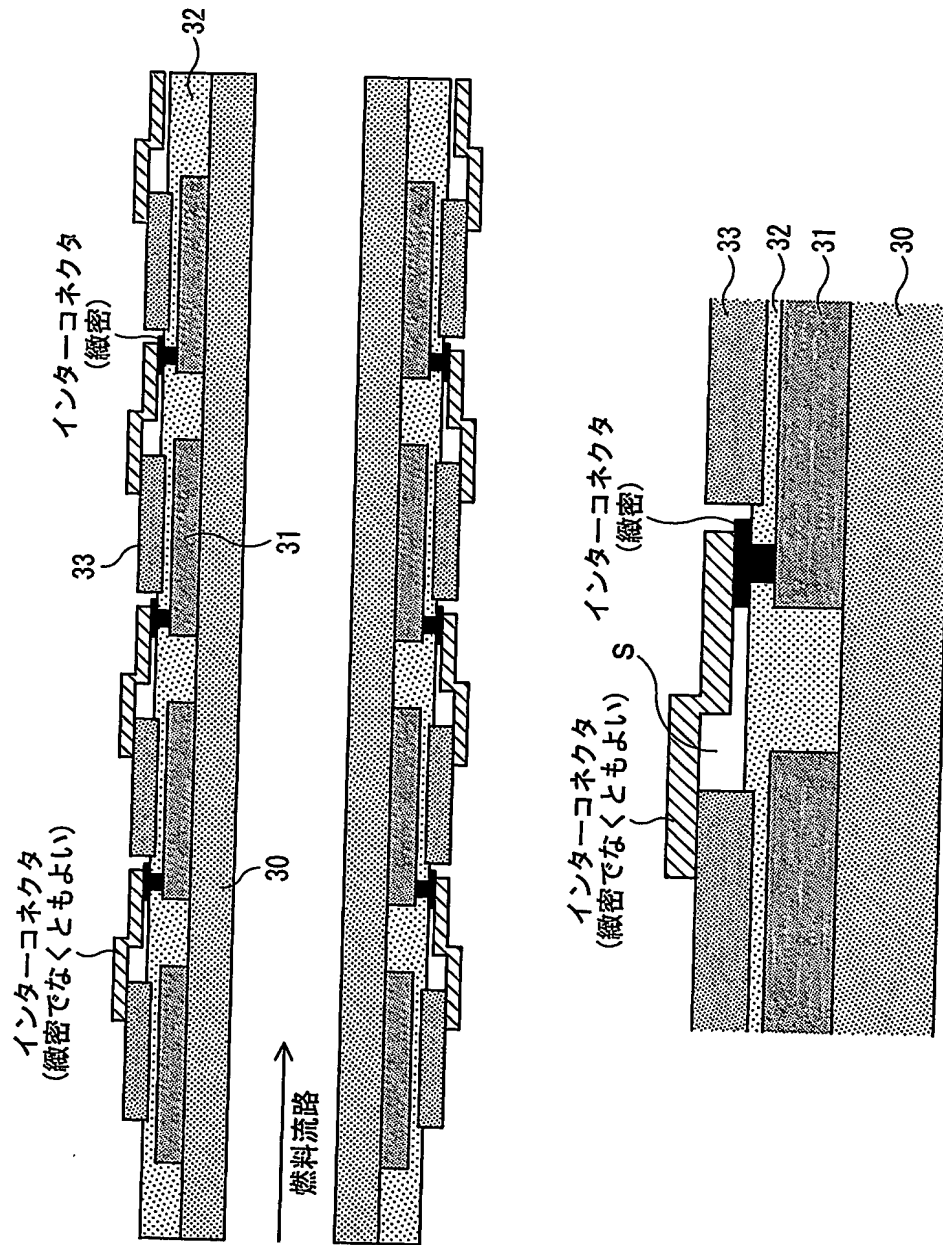


図 11

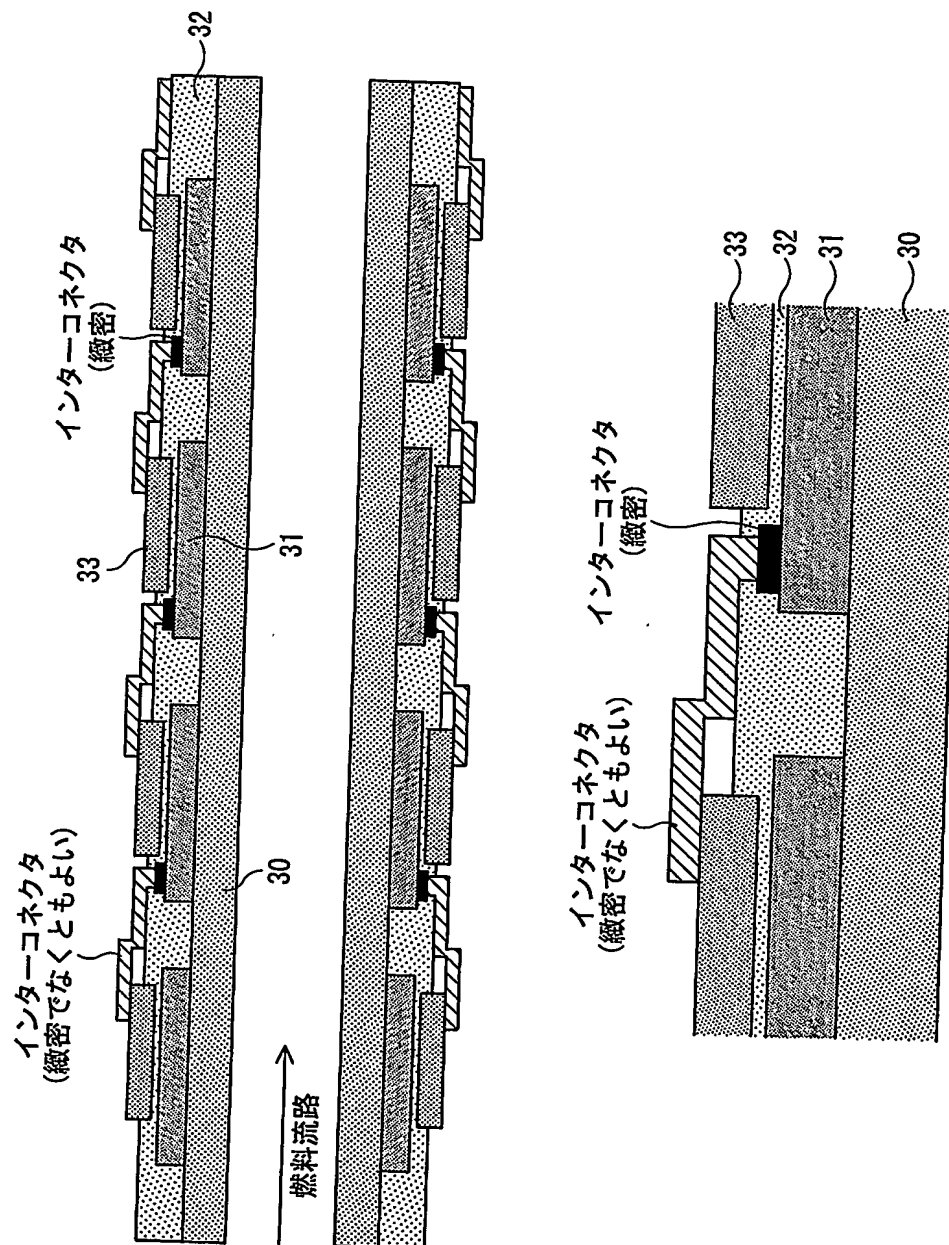


図 12

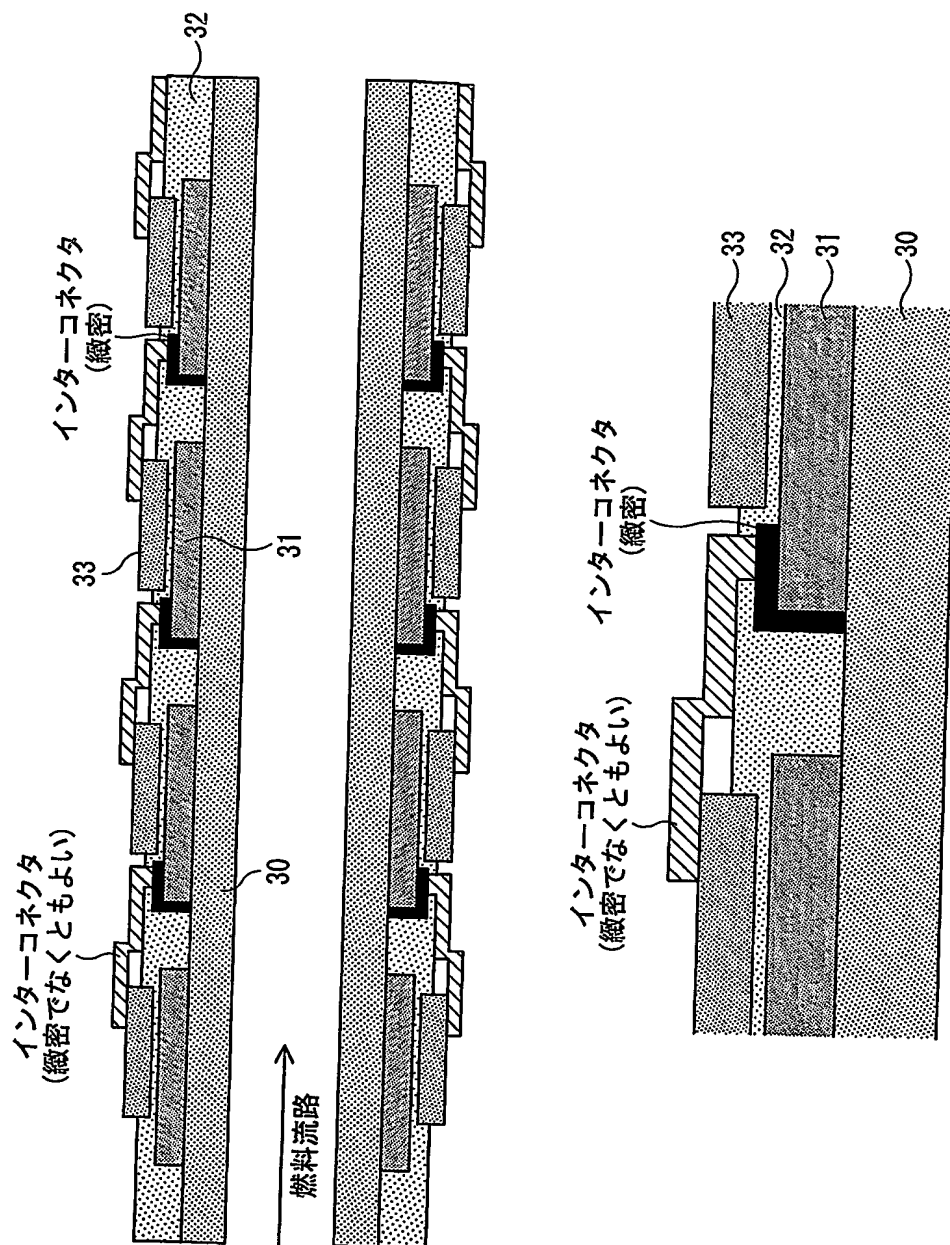


図 13

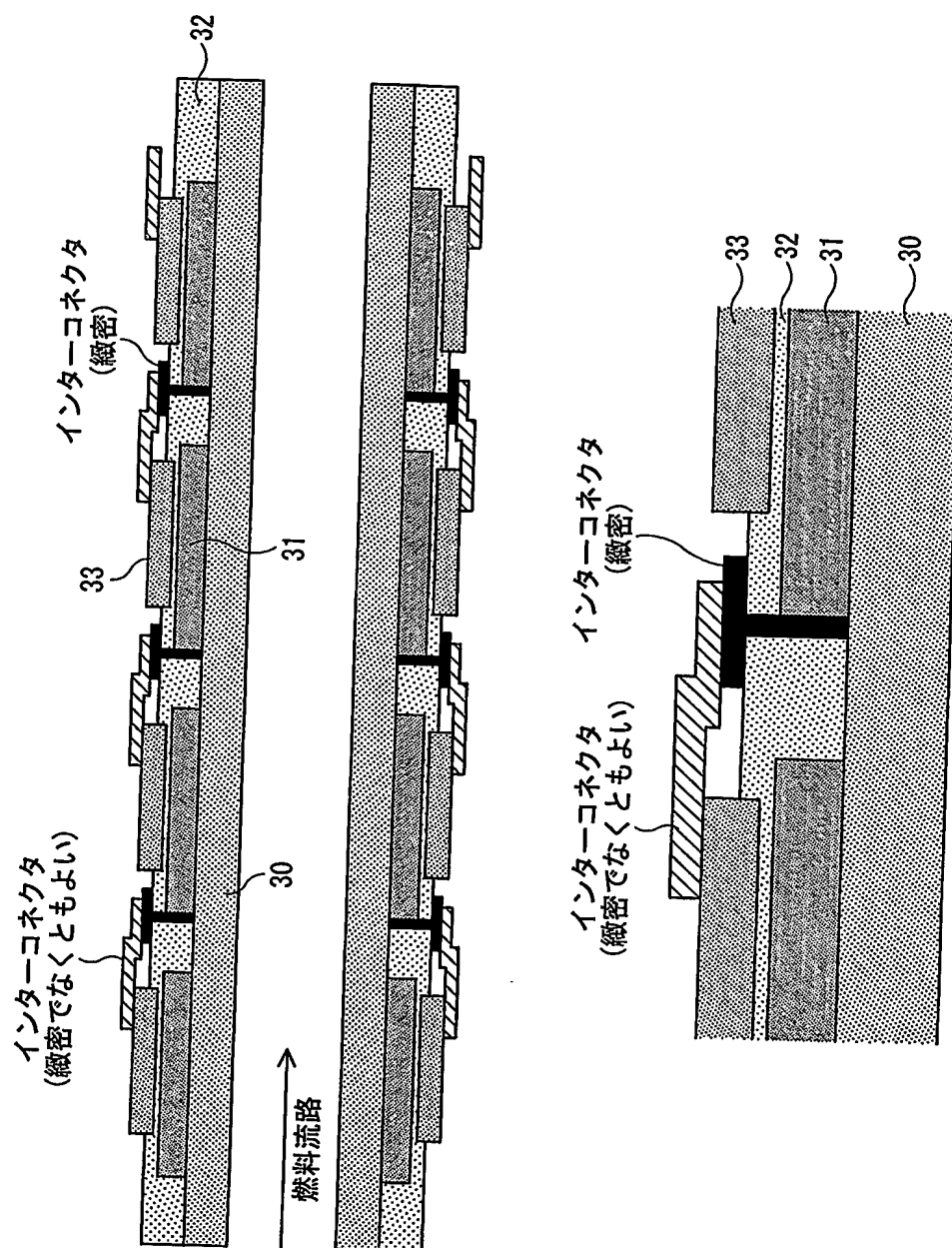


図 14

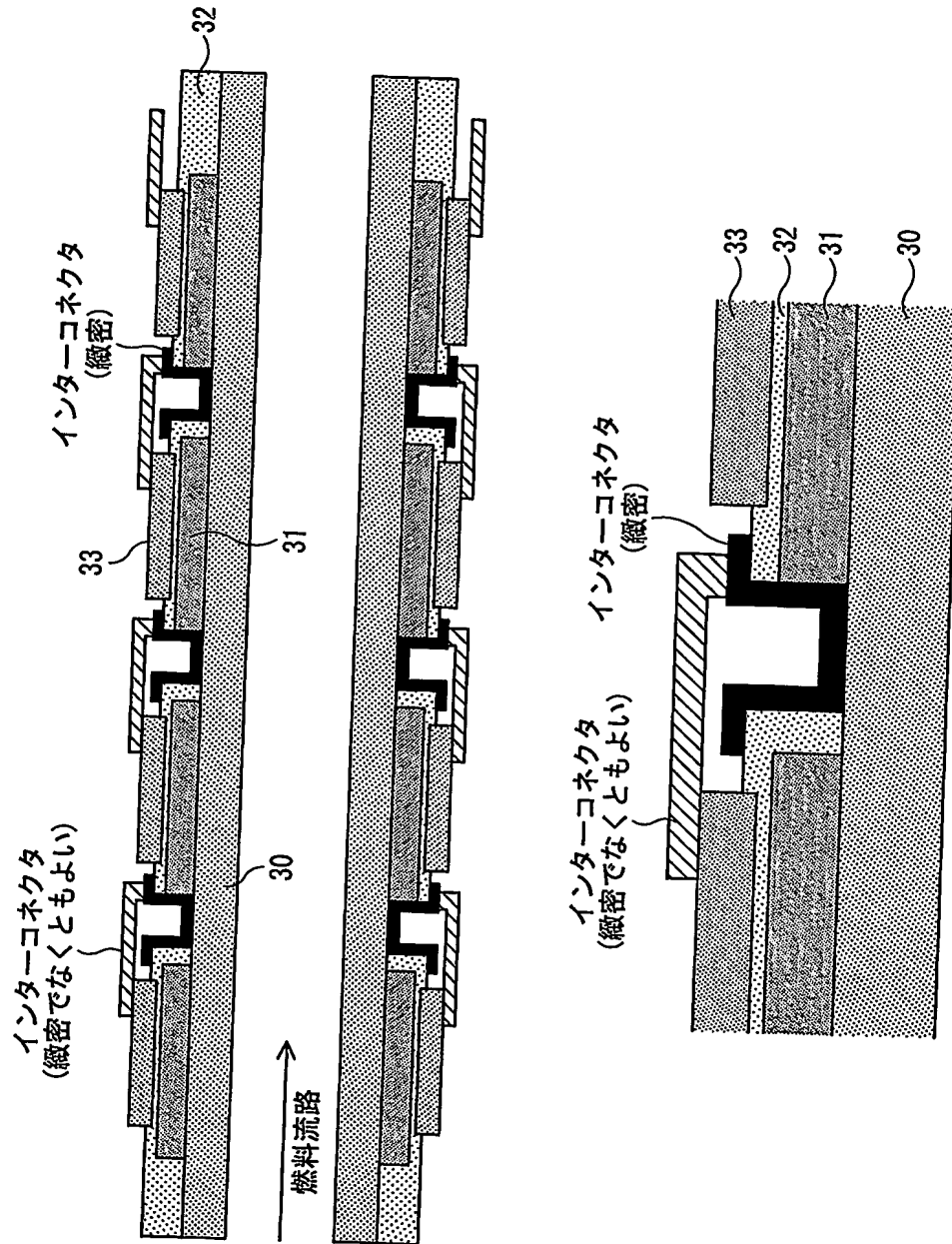


図15

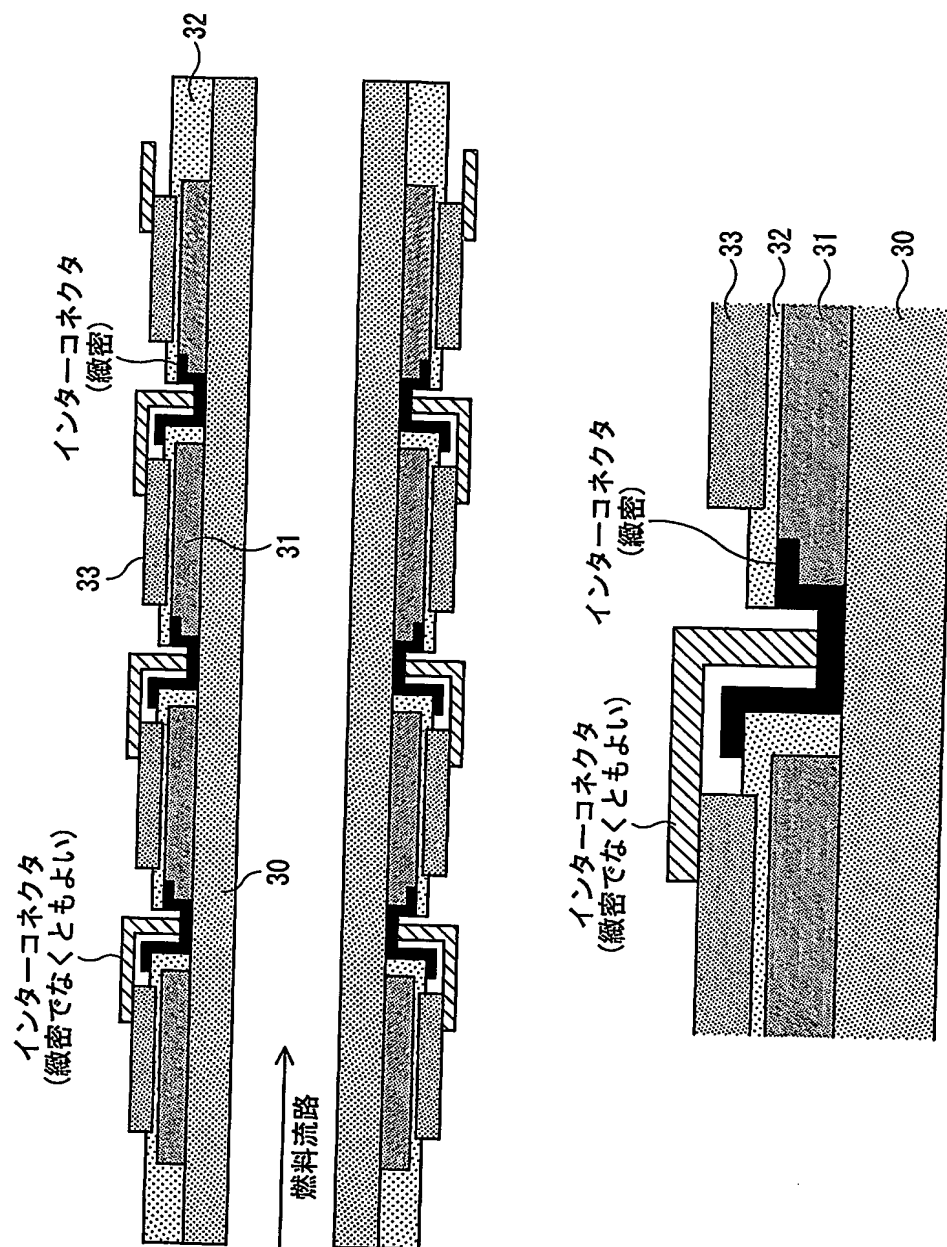


図 16

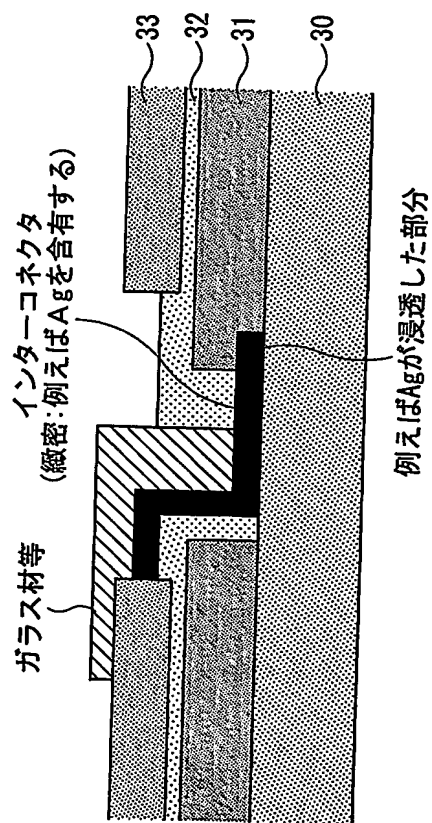
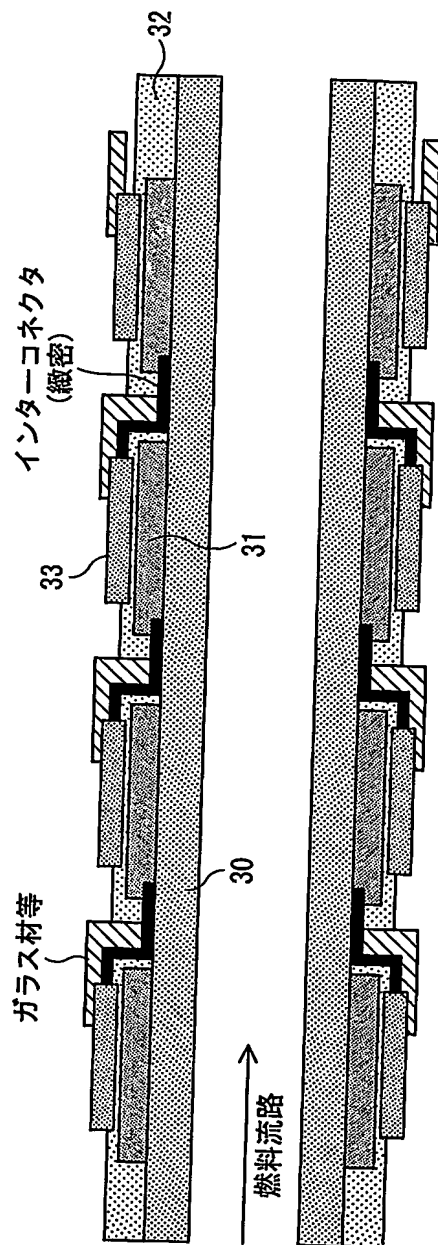


図 17

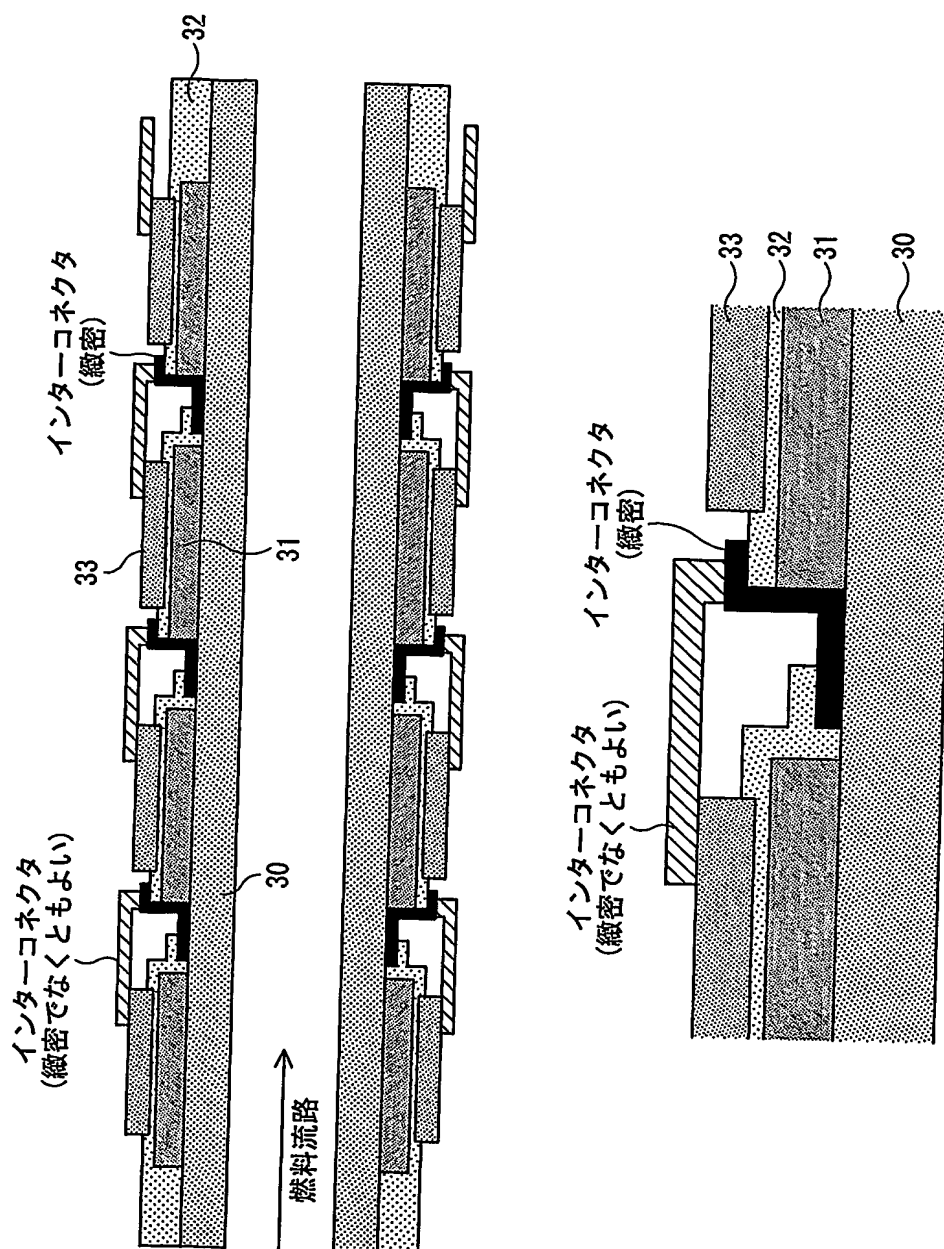


図 18

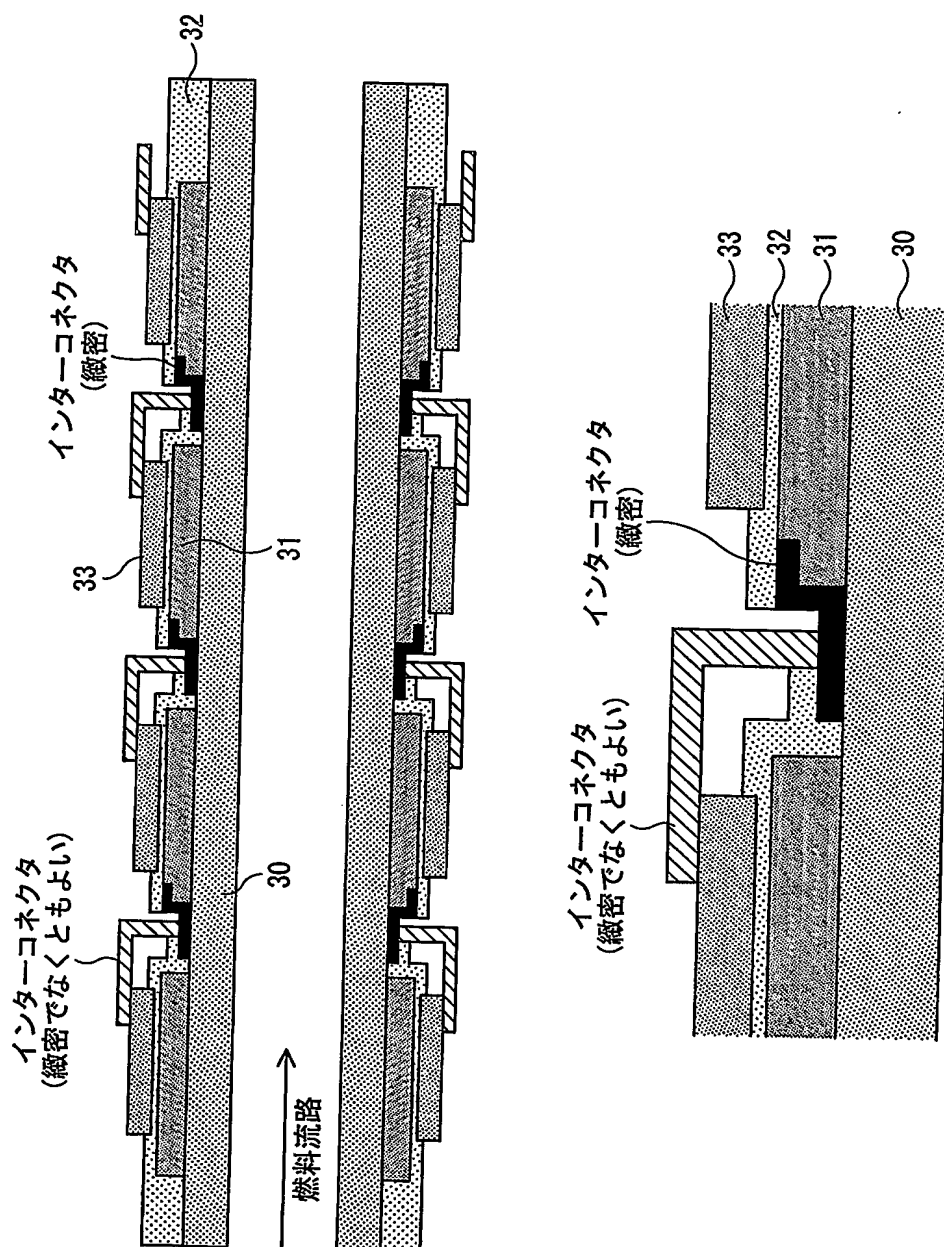


図 19

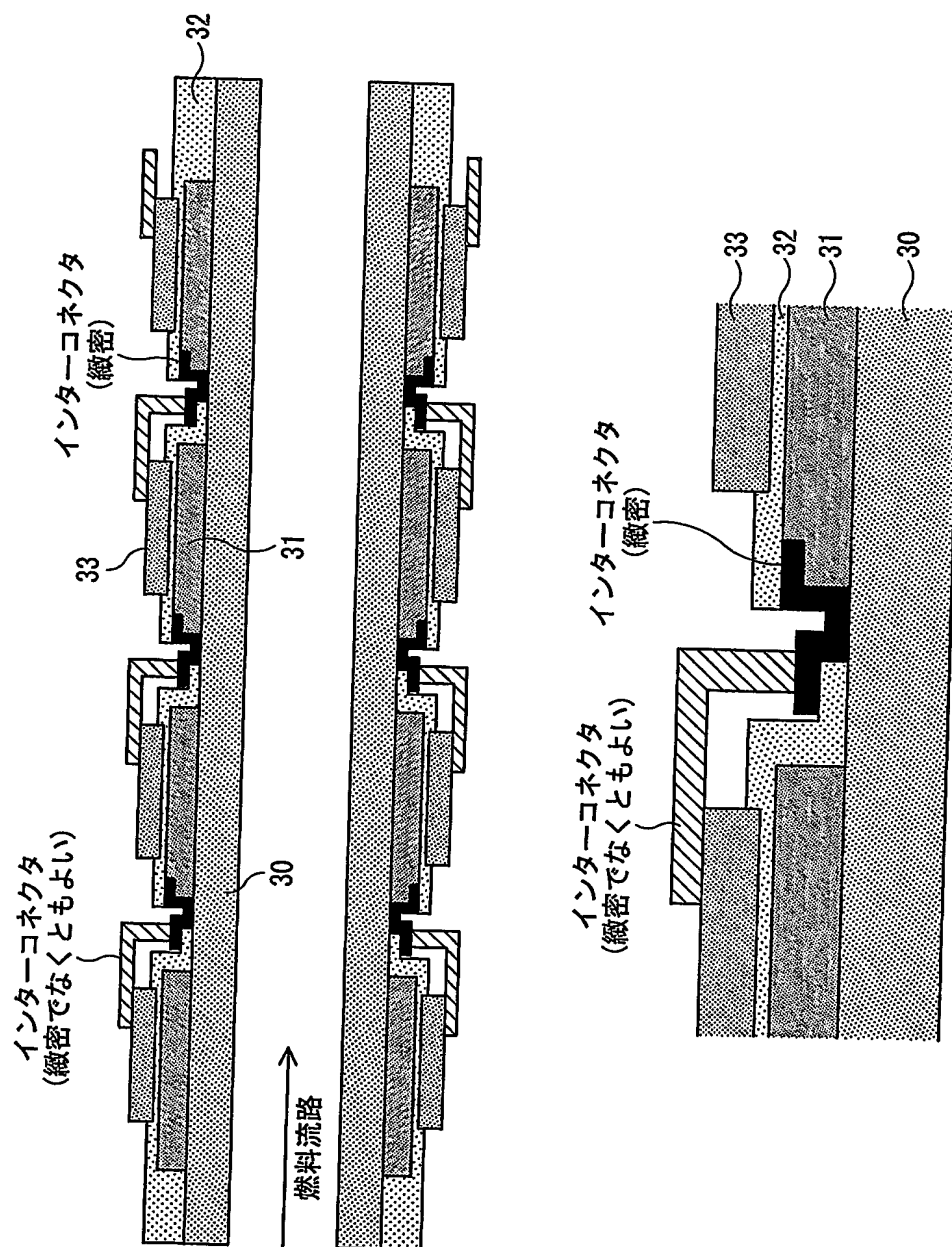


図 20

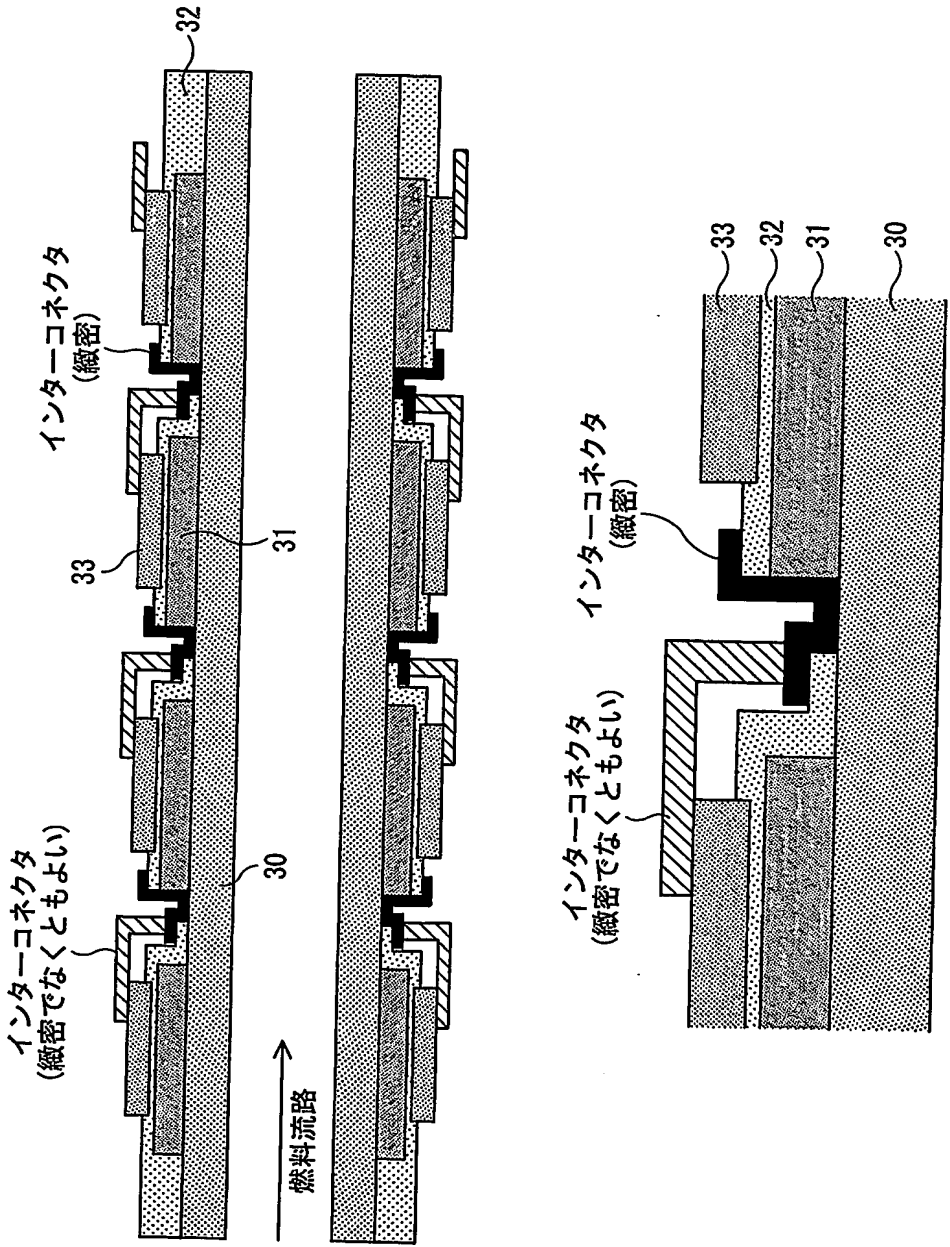


図 21

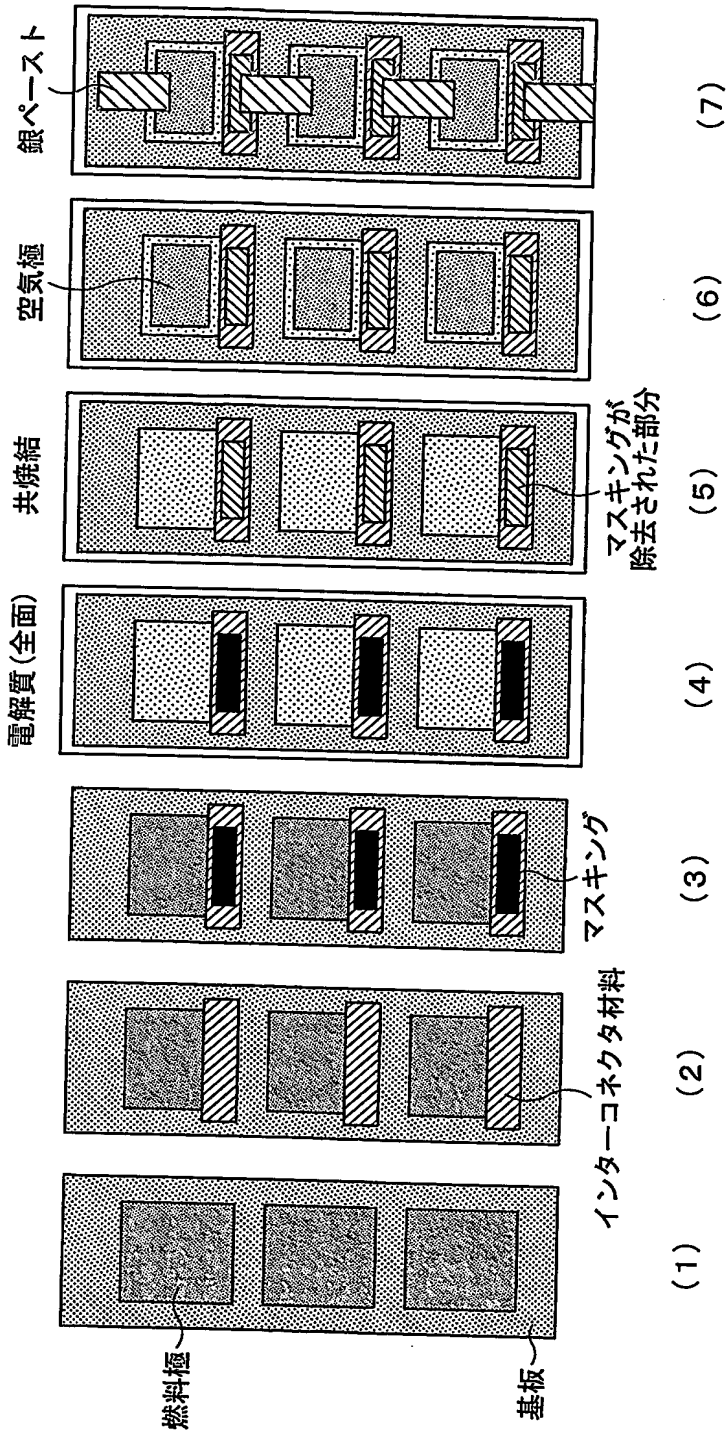


図 22 (a)

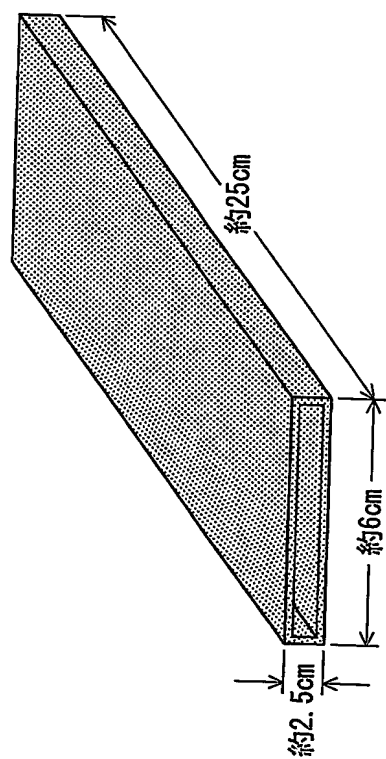


図 22 (b)

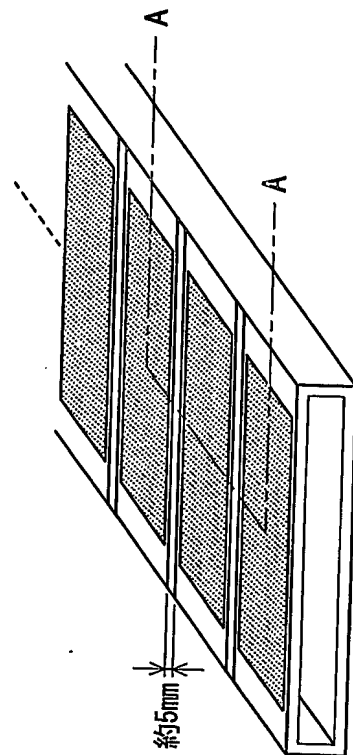


図 22 (c)

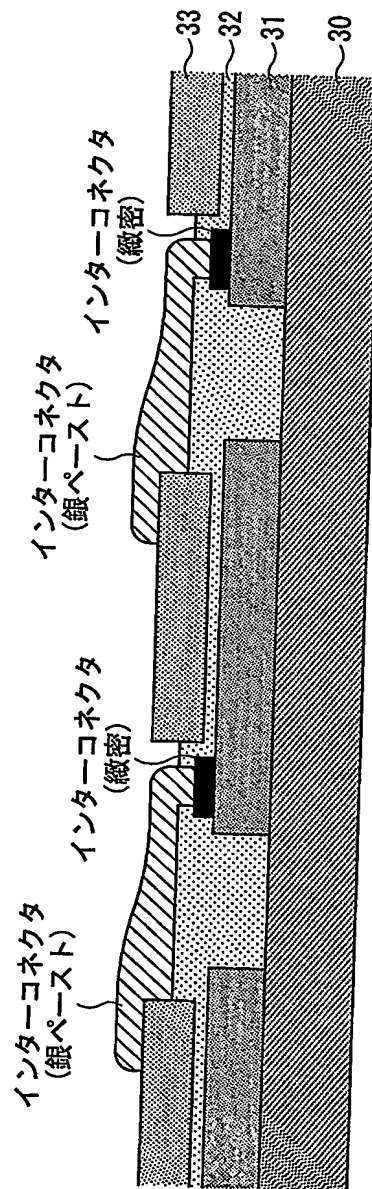
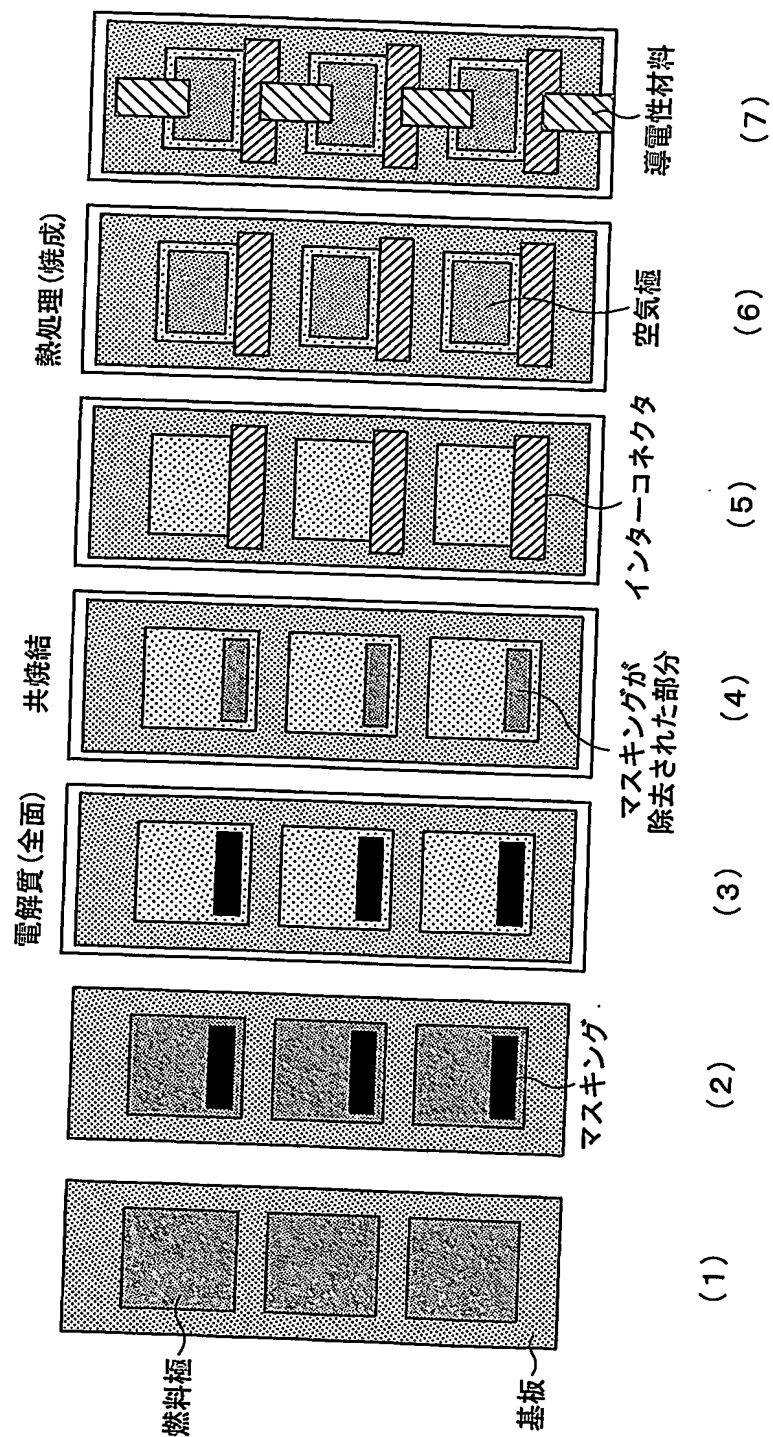


図 23



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/24, H01M8/02, H01M8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/24, H01M8/02, H01M8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 6-44983 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 February, 1994 (18.02.94), (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 11-73975 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), (Family: none) | 1-35 |
| P, A | JP 2003-317738 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 07 November, 2003 (07.11.03), (Family: none) | 1-35 |
| A | JP 6-310155 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 04 November, 1994 (04.11.94), (Family: none) | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 July, 2004 (02.07.04)

Date of mailing of the international search report

20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 10-79259 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2000-106192 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), (Family: none) | 7-11 |
| A | JP 5-166519 A (Yoshida Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 July, 1993 (02.07.93), & US 5372895 A | 1-6 |
| A | JP 4-230954 A (ABB Patent GmbH.), 19 August, 1992 (19.08.92), & EP 452737 A1 | 1-6 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/24, H01M8/02, H01M8/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/24, H01M8/02, H01M8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 6-44983 A (三菱重工業株式会社) 1994. 02. 18 (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP 11-73975 A (三菱重工業株式会社) 1999. 03. 16 (ファミリーなし) | 1-35 |
| PA | JP 2003-317738 A (三菱重工業株式会社) 2003. 11. 07 (ファミリーなし) | 1-35 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 守安 太郎

4X 9347

電話番号 03-3581-1101 内線 6721

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 6-310155 A (三菱重工業株式会社) 1994. 11. 04 (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP 10-79259 A (三菱重工業株式会社) 1998. 03. 24 (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP 2000-106192 A (三菱重工業株式会社) 2000. 04. 11 (ファミリーなし) | 7-11 |
| A | JP 5-166519 A (吉田工業株式会社) 1993. 07. 02 & US 5372895 A | 1-6 |
| A | JP 4-230954 A (アーベーバー・パテント・ゲーエムベーハー) 1992. 08. 19 & EP 452737 A1 | 1-6 |